

⑩ 日本国特許庁 (JP)
 ⑪ 特許出願公開
 ⑫ 公開特許公報 (A)

⑬ Int. Cl.³
 C 09 B 29/033
 29/08
 29/36

識別記号
 廷内整理番号
 6464-4H
 6464-4H
 6464-4H

⑭ 公開 昭和55年(1980)12月16日
 発明の数 1
 審査請求 未請求
 (全 40 頁)

⑮ スルホ基含有芳香族アミンと5員複素環アミンとから誘導されるアゾ染料、またはその塩

⑯ 特 願 昭55-72660
 ⑰ 出 願 昭55(1980)5月30日
 優先権主張 ⑯ 1979年6月1日 ⑯ 米国(US)
 ⑯ 44446

⑱ 発明者 マックス・アレン・ウイーバー
 アメリカ合衆国テネシー州3766
 4キングスポート・ルート13
 ⑲ 発明者 クラレンス・アルビン・コーテ
 ス・ジュニア
 アメリカ合衆国テネシー州3766

4キングスポート・ルート13

⑲ 発明者 ジヤン・キヤロル・フレイシヤ

アメリカ合衆国テネシー州3766
 4キングスポート・ラステイツ
 ク・ウエイ・ルート14

⑲ 出願人 イーストマン・コダック・カン
 パニー

アメリカ合衆国ニューヨーク州
 14650ロチエスター市ステート
 ・ストリート343

⑲ 代理人 弁理士 湯浅恭三 外2名

明細書

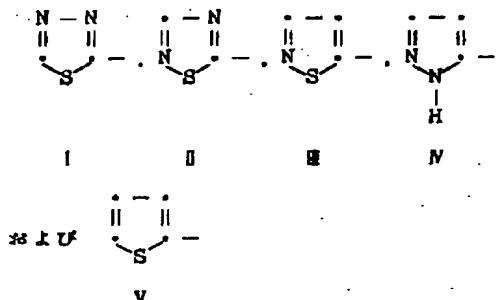
1. [発明の名称]

スルホ基含有芳香族アミンと5員複素環アミンとから誘導されるアゾ染料、またはその塩

2. [特許請求の範囲]

1) 式 $D - N = N -$ (カブラー) を持つことを特徴とする化合物：

〔式中、Dは下記の式で表される複素環基から選択され。〕



〔式中、環Iはアルキル、置換アルキル、アルコキシ、ハロゲン、アルキルスルホニル、-SO₂O-アリール、-SO₂NH₂、-SO₂NH-アルキル、

-SO₂N-(ジアルキル)、アリールスルホニル、-SO₂NH₂-置換アルキル、-SO₂NH-アリール、アシルアミノ、アリール、アリールチオ、アルケニルチオ、シクロヘキシルチオ、チオシアノ、シクロヘキシルスルホニル、アルキルチオ、置換アルキルチオおよびシクロヘキシルから選択される置換基を持つても良く、

環IIはアルキル、置換アルキル、アリール、アルキルチオ、シクロヘキシルチオ、置換アルキルチオ、およびアルキルスルホニルから選択される置換基を持つても良く、

環IIIはアルキル、置換アルキル、ハロゲン、シアノ、カルバモイル、-CONH-アルキル、-CONH-置換アルキル、アルコキシカルボニル、アルキルチオ、置換アルキルチオ、アルケニルチオ、アリールチオ、シクロヘキシルチオ、アルキルスルホニル、S-複素環、アリーフォキシ、-SCN、およびアルコキシから選択される1または2個の置換基を持つても良く、

環IVはアルキル、置換アルキル、アルコキシカ

ルボニル、アルキルチオ、アリール、 $-SO_2$ -アリール、 $-SO_2$ -シクロアルキル、シアノ、カルバモイル、アルキルカルバモイル、アルキルカルボニル、置換アルキルカルバモイル、およびアルキルスルホニルから選択される1または2以上の置換基を持つても良く、かつ

環Rはアルキル、置換アルキル、シアノ、アルコキシカルボニル、アシル、アロイル、アルキルスルホニル、アリールスルホニル、カルバモイル、アルキルカルバモイル、置換アルキルカルバモイル、アリール、ハロゲン、スルフアモイル、 $-SCN$ 、アルキルチオ、アルキルスルフアモイル、置換アルキルスルフアモイルおよびホルミルから選択される1ないし3個の置換基を持つても良く、

ここで、アルコキシ基中に存在するアルキル基も含む上記種々のアルキル基は水酸基、アルコキシ、アリール、アリールオキシ、シクロヘキシル、アルキルシクロヘキシル、アシルオキシ、アルコキシカルボニル、アシルアミド、アルキルスルホンアミド、サクシニミド、グルタルイミド、フ

(3)

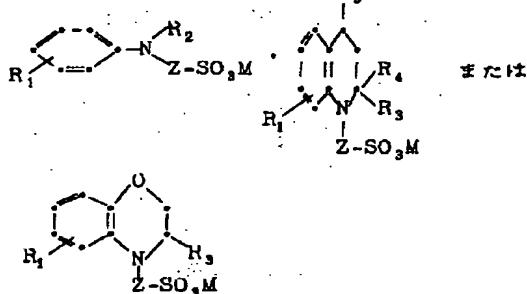
〔式中、R₁は水素またはアルキル、ハロゲン、アルキルチオ、アルコキシ、アリールオキシ、および-NHCO-R₅または-NHSO₂-R₅（式中、R₅はヒドロキシ、アルコキシ、シアノ、アリールオキシ、アリール、ハロゲン、シクロアルキル、アルキルカルボニルオキシまたはカルバモイルで置換されていても良いアルキル；水素；アリール；アルコキシ；シクロアルキル；アルキルアミノ、2-フリル；R₂は水素；またはアルコキシ、アルコキシアルコキシ、水酸基、アリールオキシ、アリール、シクロアルキル、アルキルシクロアルキル、フリル、アシルアミド、NHCO₂R₅、NHSO₂R₅、アリールオキシ、カルバモイル、アルコキシカルバモイル、アルキル置換カルバモイル、シアノ、アルカノイルオキシ、ハロゲンアルコキシカルボニル、サクシニミド、グルタルイミド、フタルイミド、2-ピロリジノ、サルフアモイル、アルキル置換サルフアモイル、アルキルスルホンアミド、-NHSO₂-アリール、-NHCOO-アルキル、-NHCONH-アルキル、アルキルスルホニル、アリ

(5)

特開昭55-161856(2)
タルイミド、2-ピロリドノ、シアノ、カルバモイル、-CONH(アルキル)、アルコキシアルコキシ、アルキルチオ、ハロゲン、アリールチオ、アルキルスルホニルおよびアリールスルホニルから選択される1ないし3個の置換基を持つことができる。

更に、上記種々のアリール基はアルキル、アルコキシ、シアノ、ハロゲン、アルコキシカルボニル、アルキルスルホニル、-CONH₂およびアルキルチオから選択される1ないし3個の置換基で置換されていても良い】；かつ

カプラーは式



(4)

ールスルホニル、アルキルチオ、アリールチオ、または-SO₃Mで置換されていても良いアリール；シクロアルキル；およびアルキルから選択され；MはNa⁺、K⁺、NH₄⁺またはH⁺；R₃およびR₄はそれぞれ水素またはアルキルから選択され；Zはアルキレン；アリール、アリールオキシ、アルコキシ、-OCO(アルキル)、ハロゲン、ヒドロキシまたは-SO₃Mで置換されているアルキレン；および-CH₂(CH₂)_m-X-CH₂(CH₂)_p-（式中、mは1、2または3、pは0、1、2または3、Xは-O-、-S-、-SO₂-、-COO-、-NHSO₂-、-SO₂NH-、-SO₂N-アルキル、-N-SO₂-アルキル、-SO₂-N-アルキル

-N-SO₂-、-N-SO₂-アリール、-N-SO₂-シクロヘキシル、-SO₂-N-シクロヘキシル、-N-CO-アリール、-CO-N-アリール

アリール、-N-CO-、-NCO-アルキル、-NHCO-、-CONH-

-NHCOO-、-N-CO-、-CO-N-、-N-SO₂-、
または-NHCNH-である）から選択され；

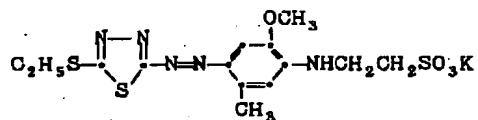
(6)

カプラー中の種々のアリール基はアルキル、アルコキシまたはハロゲンで置換されていても良い] から説明される。

ここで前記全ての基のアルキルまたはアルキレン部分は炭素数1ないし6の直鎖または分岐鎖であり、かつアリール部分は6ないし12個の炭素原子を持つ)

2) 前記R₁ が水素、アルキルまたはアルコキシであり；R₂ が水素またはアルキルであり；Z がアルキレンであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の化合物

3) 式

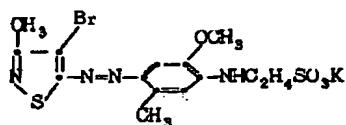


で表わされることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の化合物。

4) 式

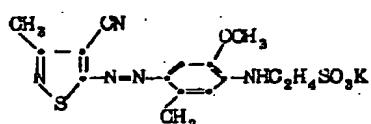
(7)

7) 式



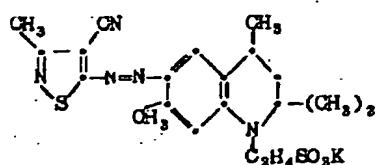
で表わされることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の化合物。

8) 式

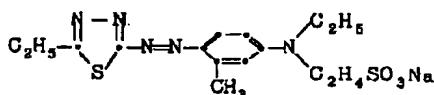


で表わされることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の化合物。

9) 式

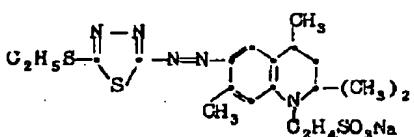


(9)



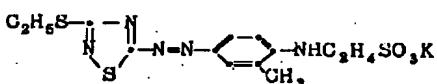
で表わされることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の化合物。

5) 式



で表わされることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の化合物。

6) 式

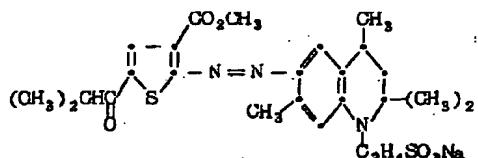


で表わされることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の化合物。

(8)

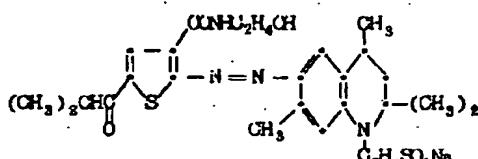
で表わされることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の化合物。

10) 式



で表わされることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の化合物。

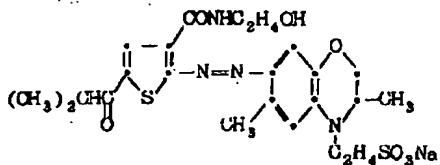
11) 式



で表わされることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の化合物。

12) 式

60



で表わされることを特徴とする特許請求の範囲出
1項記載の化合物。

3. [発明の詳細な説明]

本発明は、ジアゾ化した5員複素環アミンおよびある種のアニリン；1,2,3,4-テトラヒドロキノン；およびスルホアルキル基を持つベンゾモルホリノカブラーから説明されるモノアゾ染料に関する。これらの染料は合成繊維、酢酸セルロースおよびウールの染色に有用であり、かつボリアミド繊維に堅牢な紫色ないし青色を与える。この染料は、光、揮発、オゾン、腐葉酸化物、汗、クロツキングおよび洗濯に対する堅牢性を示し、かつ優れたピード、pH安定性、耐ブルーミング、色の褪さ、均染性およびミグレーションを示す。

本発明によれば、下式で表される染料が与えら
れ。

置換基を持つても良く、

環Ⅰはアルキル、置換アルキル、アリール、アルキルチオ、シクロヘキシルチオ、置換アルキルチオ。およびアルキルスルホニルから選択される置換基を持つても良く、

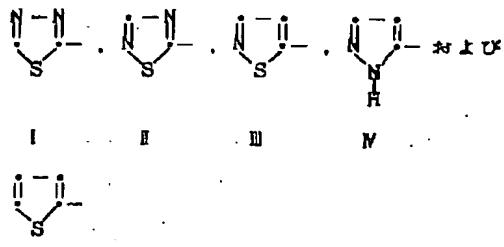
環Ⅱはアルキル、置換アルキル、ハロゲン、シアノ、カルバモイル、-CONH-アルキル、-CONH-置換アルキル、アルコキシカルボニル、アルキルチオ、置換アルキルチオ、アルケニルチオ、アリールチオ、シクロヘキシルチオ、アルキルスルホニル、S-複素環、アリールオキシ、-SCN、およびアルコキシから選択される1または2個の置換基を持つても良く、

環Ⅲはアルキル、置換アルキル、アルコキシカルボニル、アルキルチオ、アリール、-SO₂-アリール、-SO₂-シクロアルキル、シアノ、カルバモイル、アルキルカルバモイル、アルキルカルボニル、置換アルキルカルバモイル、およびアルキルスルホニルから選択される1または2以上の置換基を持つても良く、かつ

れる。

D-N=N-(カブラー)

式中、Dは下記の式で表される置換基から選択され、



〔式中、環Ⅰはアルキル、置換アルキル、アルコキシ、ハロゲン、アルキルスルホニル、-SO₂O-アリール、-SO₂NH₂、-SO₂NH-アルキル、-SO₂N-(ジアルキル)、アリールスルホニル、-SO₂NH₂-置換アルキル、-SO₂NH-アリール、アシルアミノ、アリール、アリールチオ、アルケニルチオ、シクロヘキシルチオ、チオシアノ、シクロヘキシルスルホニル、アルキルチオ、置換アルキルチオおよびシクロヘキシルから選択される

02.

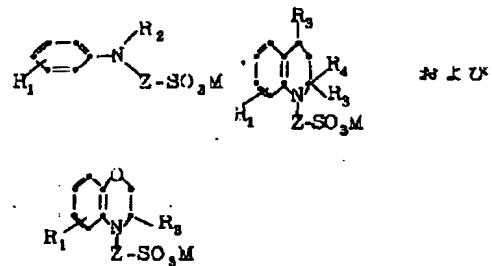
環Ⅱはアルキル、置換アルキル、シアノ、アルコキシカルボニル、アシル、アロイル、アルキルスルホニル、アリールスルホニル、カルバモイル、アルキルカルバモイル、置換アルキルカルバモイル、アリール、ハロゲン、スルフアモイル、-SCN、アルキルチオ、アルキルスルフアモイル、置換アルキルスルフアモイルおよびホルミルから選択される1ないし3個の置換基を持つても良く、

ここで、アルコキシ基中に存在するアルキル基も含む上記諸々のアルキル基は水酸基、アルコキシ、アリール、アリールオキシ、シクロヘキシル、アルキルシクロヘキシル、アシルオキシ、アルコキシカルボニル、アシルアミド、アルキルスルホニアミド、サクシニアミド、グルタルイミド、フタルイミド、2-ピロリドノ、シアノ、カルバモイル、-CONH(アルキル)、アルコキシアルコキシ、アルキルチオ、ハロゲン、アリールチオ、アルキルスルホニルおよびアリールスルホニルから選択される1ないし3個の置換基を持つことができる。

03.

更に、上記種々のアリール基はアルキル、アルコキシ、シアノ、ハログン、アルコキシカルボニル、アルキルスルホニル、-CONH₂ およびアルキルチオから選択される 1ないし 3 個の置換基で置換されていても良い】：かつ

カプラーは式



および-CH₂(CH₂)_m-X-CH₂(CH₂)_p- (式中、m は 1、2 または 3、p は 0、1、2 または 3、X は-O-、-S-、-SO₂-、-COO-、-NHSO₂-、-SO₂NH-、-SO₂N-アルキル、-N-SO₂-アルキル、

アルキル アルキル
-SO₂-N-、-N-SO₂-、-N-SO₂-アリール、
-N-SO₂-シクロヘキシル、-SO₂-N-シクロヘキシル、
-N-CO-アリール、-CO-N-アリール。

アリール
-N-CO-、-NCO-アルキル、-NHCO-、-CONH-、

アルキル アルキル アリール
-NHCOO-、-N-CO-、-COO-N-、-N-SO₂-、

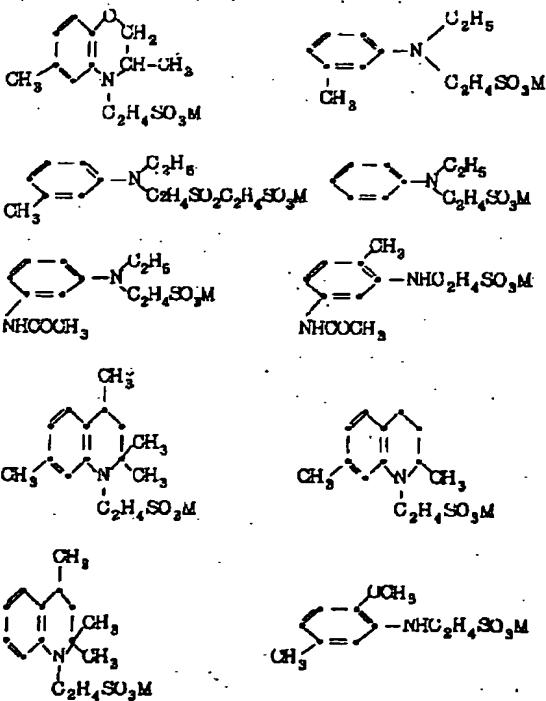
または-NHCOH- (である) から選択され：

カプラー中の種々のアリール基はアルキル、アルコキシまたはハログンで置換されていても良い；前記の全ての基のアルキルまたはアルキレン部分は炭素数 1ないし 6 の直鎖または分岐鎖であり、かつアリール部分は 6ないし 12 個の炭素を持つ】で表される。

-フリル；R₂ は水素；またはアルコキシ、アルコキシアルコキシ、水酸基、アリールオキシ、アリール、シクロアルキル、アルキルシクロアルキル、フリル、アシルアミド、NHCOR₅、NHSO₂R₅、アリールオキシ、カルバモイル、アルコキシカルバモイル、アルキル置換カルバモイル、シアノ、アルカノイルオキシ、ハログン、アルコキシカルボニル、サクシニミド、ダルタルイミド、フタルイミド、2-ピロリジノ、サルファモイル、アルキル置換サルファモイル、アルキルスルホニアミド、-NHSO₂-アリール、-NHCOO-アルキル、-NHOCONH-アルキル、アルキルスルホニル、アリールスルホニル、アルキルチオ、アリールチオ、または-SO₃M で置換されていても良いアリール；シクロアルキル；またはアルキルから選択され；M は Na⁺、K⁺、NH₄⁺ または H⁺；R₃ および R₄ はそれぞれ水素またはアルキルから選択され；乙はアルキレン；アリール、アリールオキシ、アルコキシ、-OCU (アルキル)、ハログン、ヒドロキシまたは-SO₃M で置換されているアルキレン；

09

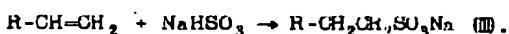
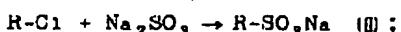
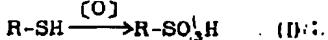
下記カプラーは本発明の実施に特に有用である。



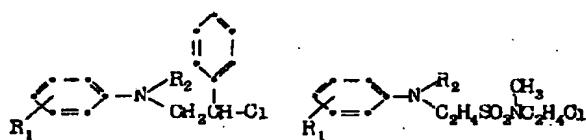
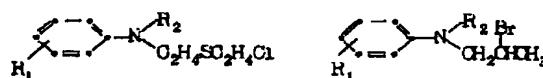
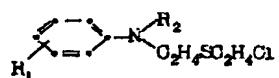
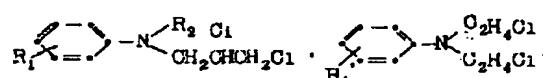
10

特開昭55-161856 (6)

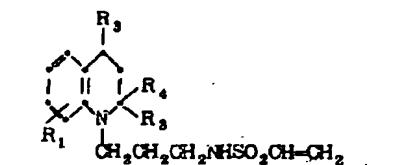
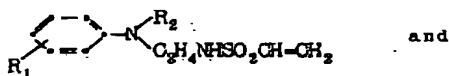
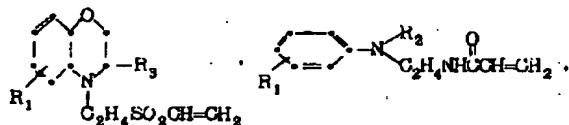
カルカリサルファイトのアルキル化；および単不飽和化合物へのビサルファイトの付加であり、下記の式で表される。



下記カプラー中間体（各中間体において、アミニンベンゼン環は前述のように置換できる）は方法(II)によって重硫酸ナトリウムと反応させるために適している典型的な化合物である。



(2)



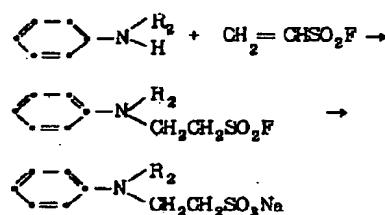
アクリルアミドおよびビニルスルホニルアミド基を含有する中間体は、良く知られた方法で相当するアミノ化合物をそれぞれアクリロイルクロリドおよびビニルスルホニルクロリドと反応させることに製造できる。

N-(2-フロロスルホニルエチル)-N-エチル-β-トライジンの製造

N-エチル-β-トライジン (66.5 g) : 0.5

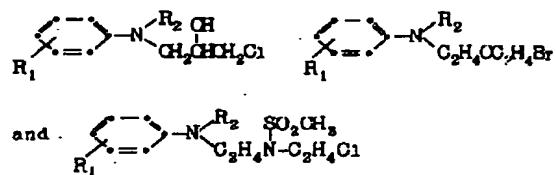
(2)

カルボエチル基含有中間体カプラーは適当なアミニン、テトラヒドロキノリンおよびベンゾモルホリンをビニルスルホニルクロリドと反応させ、次いで塩基性加水分解することによって最も純粋な状態で製造できる。典型的反応は



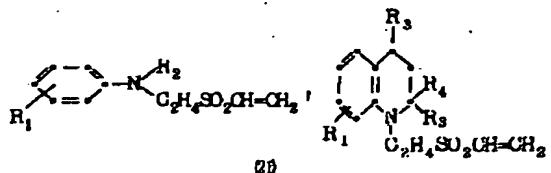
カルボ基を含有するこれらカプラーの製造に有用な他の一般的方法は R.B.Wagner および H.D.Zook 「シンセチック オーガニック ケミストリー (Synthetic Organic Chemistry)」ジョーンクイリーランドサンズ インコーポレーテッド (John Wiley & Sons, Inc.,) ニューヨーク、1953. p 812-819 に記述されている。3つの適切な方法は(I)メルカプタンの酸化；(II)ア

09



ハロゲン含有カプラーは、この技術分野において良く知られている方法により、相当する既知ヒドロキシ化合物を $POCl_3$, $SOCl_2$, $POBr_3$, PBr_3 およびその同効の化合物と反応させることにより製造できる。テトラヒドロキノリンおよびベンゾモルホリンも同様に製造される。

下記カプラー中間体は、例えば米国特許第 3,369,013 号、3,415,810 号および 3,472,833 号明細書に開示されているような方法により、重硫酸ナトリウムと反応することのできるビニル基を含有する化合物の典型例である。



モル)をイソプロピルアルコール(75ml)に溶解し、この溶液にビニルスルホニルフロライド(55g: 0.5モル)を1時間15分にわたって滴下した。反応混合物の温度は38°Cに上昇した。反応混合物を周囲温度で1時間攪拌し、次いで500mlの氷水に注いだ。生成物を採取し、水洗し、風乾した。生成物は32ないし34°Cで溶融した。

N-(2-カリウムスルエチル)-N-エチル-2-ト ルイジンの製造

N-(2-フロロスルホニルエチル)-N-エチル-2-トルイジン(24.5g: 0.1モル)を水(200ml)と10%の水酸化カリウムと共に室温で1ないし3時間または薄層クロマトグラフィーによつて反応の完了が示されるまで溶解した。生成物は単離せずに、水溶液としてカップリング反応に用いた。

N-(2-フロロスルホニルエチル)-N-エチルアニ リンの製造

N-エチルアニリン(48.4g: 0.4モル)、

四

アセトアミドアニリンの製造

2-メチル-5-アセトアミドアニリン(49.2g: 0.3モル)、トリエチルアミン(32.7g: 0.3モル)およびロ-ジオキサン(350ml)を室温でいづしによつて溶解した。2-クロロエタンスルホニルフロライド(43.0g: 0.3モル)を滴下し、温度を45°Cに上昇させた。次いで、反応混合物を室温で3時間加熱した。薄層クロマトグラフィーによつて反応の完了が示された時に、反応混合物を冷却し、次いで水(2000ml)に注いだ。生成物を採取し、水洗した。この生成物の融点は154-155°Cであつた。

N-(2-カリウムスルホエチル)-2-メチル-5- アセトアミドアニリンの製造

N-(2-フロロスルホニルエチル)-2-メチル-5-アセトアミド-アニリン(13.7g: 0.05モル)を水(100ml)および水酸化カリウム(5.0g)中で2時間または薄層クロマトグラフィーが反応完了を示すまで溶解した。得られた水溶液は更に処理すること無しにカップリング

四

トリエチルアミン(40.4g: 0.4モル)およびベンゼン(100ml)を室温でいづしによつて溶解し、次いでこの混合物に2-クロロエタンスルホニルフロライド(58.6g: 0.4モル)を滴下した。添加が完了した後、反応混合物を1.5時間加熱還流した。反応混合物を冷却し、不溶性塩を去し、次いでベンゼンを留去した。粗生成物をヘキサン(150ml)中に注ぎ、沪過およびヘキサンでの洗浄により精製した。生成物の融点は48-50°Cであつた。

N-(2-カリウムスルホエチル)-N-エチルアニ リンの製造

N-(2-フロロスルホニルエチル)-N-エチルアニリン(22.8g: 0.1モル)を水(200ml)および水酸化カリウム(10g)中に1ないし3時間または薄層クロマトグラフィーによつて反応の完了が示されるまで溶解した。生成物は単離することなく水溶液としてカップリング反応に使用した。

N-(2-フロロスルホニルエチル)-2-メチル-5-

四

反応に使用した。

N-(2-フロロスルホニルエチル)-2-メトキシ- 5-メチルアニリンの製造

2-メトキシ-5-メチルアニリン(34.3g: 0.25モル)をN,N-ジメチルホルムアミド(50ml)中に溶解した。この溶液にビニルスルホフロライド(28.0g: 0.26モル)を20ないし30°Cで添加した。添加が完了した後、反応混合物を周囲温度で1時間攪拌した。反応混合物を水(400ml)中に反応混合物を注ぎ、生成物を採取し、水洗し、風乾した。生成物の融点は56-58°Cであつた。相当するN-(2-カリウムスルホエチル)-2-メトキシ-5-メチルアニリンを前記の水酸化カリウムを用いる技術により製造した。

N-(2-フロロスルホニルエチル)-2.2.4.7-テ トラメチル-1,2,3,4-テトラヒドロキノジの製造

2.2.4.7-テトラメチル-1,2,3,4-テトラヒドロキノン(94.5g: 0.5モル)を酢酸(200ml)中に溶解した。反応混合物を50°C

四

に加熱し、ビニルスルホニルフロライド(44.0g; 0.5モル)を48-50℃で30分にわたつて添加した。次いで、反応混合物を50-55℃で2.5時間加熱攪拌した。薄層クロマトグラフィーによつて反応が完了したことが示された。反応混合物を水(1200ml)に注ぎ、生成物を沪取し、水洗し、風乾した。生成物の融点は67-69℃であつた。

N-(2-フロロスルホニルエチル)-2,2,4-トリメチル-1,2,3,4-テトラハイドロキノン、およびN-(2-フロロスルホニルエチル)-2,7-ジメチル-1,2,3,4-テトラハイドロキノリンを同様の方法で製造した。

N-(2-カリウムスルホエチル)-2,2,4,7-テトラメチル-1,2,3,4-テトラハイドロキノリンの製造

N-(2-フロロスルホニルエチル)-2,2,4,7-テトラメチル-1,2,3,4-テトラハイドロキノリン(12.0g, 0.04モル)を水(100ml)および水酸化ナトリウム(5.0g)と共に攪拌し、50℃に30分間加温し、次いで温温に戻した後、1.5時間攪拌した。薄層クロマトグラフィーによつて

の油状生成物を得た。

同様の方法で水酸化カリウムを用いて相当するN-(2-カリウムスルホエチル)-3,6-ジメチル-2,3-ジヒドロ-1,4-ベンゾキサジンを製造した。

N-(2-フロロスルホニルエチル)-N-エチル-3-アセトアミドアニリンの製造

N-エチル-3-アセトアミドアニリン(178.0g; 1.0モル)をイソプロピルアルコール(450ml)中に溶解し、ビニルスルホニルフロライド(110g; 1.0モル)を滴下した。液温は40℃に上昇した。反応混合物を2.5時間攪拌し、生成物を沪取し、冷エタノールで洗浄し、風乾した。

N-(2-ナトリウムスルホエチル)-スルホニルエチル-N-エチル-3-トルイジンの製造

N-(2-ビニルスルホニルエチル)-N-エチル-3-トルイジン(25.3g; 0.1モル)を100mlの水中で速速水酸化ナトリウム(11.0g; 0.1モル)と共に溶解した。反応混合物を速速温温に加温し、その温度を15分間維持した。透明

れば反応の完了が示された。生成物は単離されることなく、水溶液としてカップリング反応に使用された。

同様な方法により、培基として水酸化カリウムを用いることによりN-(2-カリウムスルホエチル)-2,2,4-トリメチル-1,2,3,4-テトラハイドロキノリンおよびN-(2-カリウムスルホエチル)-2,7-ジメチル-1,2,3,4-テトラハイドロキノリンを製造した。

N-(2-フロロスルホニルエチル)-3,6-ジメチル-2,3-ジヒドロ-1,4-ベンゾキサジンの製造

3,6-ジメチル-2,3-ジヒドロ-1,4-ベンゾキサジン(16.3g; 0.1モル)を周囲温度で酢酸(40ml)に溶解し、ビニルスルホニルフロライド(11.0g; 0.1モル)を25ないし35℃で滴下した。1.5時間攪拌後、反応は完了した。反応混合物を水(400ml)中に注いだ。分離した暗色油をヘキサン(1200ml)で抽出し、ヘキサン溶液を硫酸ナトリウムで乾燥した。硫酸ナトリウムを除去し、ヘキサンを留去して23.3g

四

溶液をエタノール(200ml)中に注ぎ、冷却した。得られた白色固体生成物を沪取し、風乾した。融点は273-240℃であつた。

ビニルスルホニルフロライドは米国特許第2,653,973号および第2,884,452号明細書に記載されている方法で、およびエル、ゼットソボロンスキー等[J. Gen. Chem. USSR] 28, 1913(1958)に記載の方法によつて製造することもできる。アミンジアゾ前躯体はよく知られた方法で容易に入手できる中間体から製造できる。

本発明を以下の実施例により更に説明する。これら実施例は単なる説明の為であり、本発明の範囲を限定する意図ではない。

実施例1-10: 2-アミノ-5-エチルチオ-1,3,4-チアジアゾールのジアゾ化およびカップリング

硝酸ナトリウム(36g)を断続的に25mlの濃硫酸に添加した。溶液を冷却し、100mlの1:5酸(1重量部のプロピオン酸:5重量部の酢

四

酸)を15°C以下の温度で添加した。混合物を冷却し、2-アミノ-5-エチルチオ-1,3,4-チアジアゾール(8.05g; 0.05モル)を10°C以下で添加した。0-5°Cで2時間攪拌後、0.005モル量のジアソニウム塩を温度を5°C以下に保ちながら水または稀硫酸中における下記のカプラー0.005モルに添加した。

N-エチル-N-(2-スルホエチル)-m-トルイジン、K-塩(実施例1)

N-エチル-N-(2-スルホエチル)-2-メトキシ-5-メチルアニリン、K-塩(実施例2)

5-アセトアミド-2-メチル-N-(2-スルホエチル)アニリン、K-塩(実施例3)

N-(2-スルホエチル)-1,2,3,4-テトラハイドロ-2,2,4,7-テトラメチルキノリン、K-塩(実施例4)

N-(2-スルホエチル)-1,2,3,4-テトラハイドロ-2,2,4-トリメチルキノリン、K-塩(実施例5)

2,7-ジメチル-N-(2-スルホエチル)-1,2,3,4-テトラハイドロキノリン、K-塩(実施例6)

8-メトキシ-5-メチル-N-(2-スルホエチル)-1,2,3,4-テトラハイドロキノリン、K-塩(実施例7)

2,7-ジメチル-N-(2,3-ジスルホプロピル)-1,2,3,4-テトラハイドロキノリン、K-塩(実施例8)

2,3-ジヒドロ-3,6-ジメチル-N-(2-スルホエチル)-1,4-ベンゾキサジン、K-塩(実施例9)

2,3-ジヒドロ-3-メチル-7-メトキシ-N-(2-スルホエチル)-1,4-ベンゾキサジン、K-塩(実施例10)

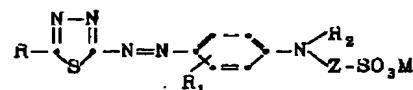
鉛酸は酢酸カリウムで中和し、カツプリング混合物は1時間放置した。合計容積が200ないし300mlになるように水を添加し、染料を汲取し、水洗し、風乾した。

生成物は単離された場合には約等量の染料と硫酸カリウムとを普通含有しており、更に精製することなくポリアミド繊維を赤色に染色するために用いられる。以下の表における染料は同様の方法で製造された。水酸化ナトリウムおよび水酸化アンモニウムを用いる中和により、それぞれ相当するナトリウム塩およびアンモニウム塩が生じる。

61

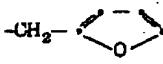
62

表 1



R	R ₁	R ₂	Z	M
5-CH ₃	2-CH ₃	H	-CH ₂ CH ₂ -	K ⁺
5-CH ₂ CH ₃	2-C1	"	"	"
5-CH ₂ CH(CH ₃)	2,5-d1-C1	"	"	"
5-C ₆ H ₅	2,5-d1-CH ₃	"	"	"
5-C ₆ H ₁₁	2,5-d1-OCH ₃	"	"	"
5-C ₆ H ₄ -o-C1	3-OCH ₃	-C ₂ H ₅	"	"
5-C ₆ H ₄ -o-CH ₃	2-OCH ₃ , 5-NHOCH ₃	H	"	"
5-C ₆ H ₄ -m-OCH ₃	2-CH ₃ , 3-C1	"	"	"
5-SO ₃	2-OCH ₃ , 5-C1	"	"	"
"	3-NHOCH ₃	-C ₂ H ₅	"	"
"	3-NHOOC ₂ H ₅	-C ₂ H ₄ OCH ₃	"	"
"	3-NHOCH ₂ OH	-CH ₂ C ₆ H ₅	"	"
"	3-NHOCH ₂ OCH ₃	-C ₆ H ₁₁	"	"
"	3-NHOOC ₆ H ₅	-CH ₂ C ₆ H ₁₁	"	"
"	3-NHOOC ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OOC ₆ H ₅	"	"

63

"	3-NHCONHC ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OH	"	
5-OC ₂ H ₅	3-NHCOOC ₆ H ₅	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	"	"
5-SC ₂ H ₅	3-NHOCH ₂ ON	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	"	"
"	3-NHOCH ₂ OC ₆ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	"	"
"	3-NHOCH ₂ O ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OONH ₂	"	"
"	3-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ NHOOCCH ₃	"	"
"	"	-CH ₂ OH ₂ NHSO ₂ CH ₃	"	"
"	"	-CH ₂ CH ₂ SU ₂ NH ₂	"	"
"	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ SO ₂ CH ₃	"	"
5-Cl	"	-CH ₂ CH ₂ SOH ₃	"	"
5-SO ₂ CH ₃	"	-CH ₂ CH ₂ N(COCH ₂) ₂	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	Na ⁺
5-OC ₄ H ₉ -n	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ N(COCH ₂) ₂	"	"
5-SCH ₂ CH ₂ OH	3-OC ₆ H ₅	-CH ₂ CH ₂ N(CO) ₂	"	NH ₄ ⁺
5-SOCH ₂ CH ₂ COOCH ₃	3-CH ₃	-C ₆ H ₅	-CH ₂ CH ₂ -	Na ⁺
5-S-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	"	-CH ₂ - 	-CH ₂ CH(CH ₂ OC ₆ H ₅)-	"

64

5-SCH ₂ SC ₆ H ₅	"	-CH ₂ CH ₂ COOCH ₃	-CH ₂ OH(C ₆ H ₅)-	"
5-SO ₂ CH ₃	"	-CH ₂ CH ₂ CN	-CH ₂ OH(CH ₃)-	"
5-SO ₂ NH ₂	"	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ -	"
5-SO ₂ NHC ₂ H ₅	2-SCH ₃	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
5-SCN	3-CH ₃	-C ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ OC ₂ H ₅	-CH ₂ CH(OOCCH ₃)CH ₂ -	"
5-SO ₂ N(CH ₃) ₂	"	-CH ₂ (OH)CH ₂ Cl	-CH ₂ OH ₂ -	"
5-SO ₃ C ₆ H ₅	2-OCH ₃ , 5-CH ₃	C ₂ H ₅	"	"
5-SCH ₂ CH ₂ CH ₂	"	H	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ -	"
5-SCH ₂ CH ₂ OCH ₃	"	H	"	"
5-SCH ₂ CH ₂ N(COCH ₂) ₂	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ CH ₂ CH ₂ -	K ⁺
5-SC ₆ H ₅	3-CH ₃	C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ SCH ₂ CH ₂ -	"
5-SC ₆ H ₅	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"
5-SO ₂ C ₆ H ₅	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHSO ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
5-I	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ NHCH ₂ CH ₂ -	"
5-Br	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(COCH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"
5-SCH ₂ CH ₂ N(CO-CH ₂) ₂	"	"	-CH ₂ CH ₂ CONHC ₂ H ₅ -	"
5-SCH ₂ CH ₂ NHSO ₂ CH ₃	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHCOCH ₃ -	"
5-SCH ₂ CH ₂ NHOOCCH ₃	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ C ₆ H ₅)CH ₂ CH ₂ -	"

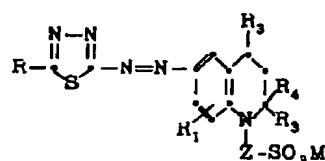
65

特開昭55-161856 (11)

5-SCH ₂ CH ₂ OC ₆ H ₅	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ N(CH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"
5-SOH ₂ CH ₂ O ₆ H ₅	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ N(C ₆ H ₅)CH ₂ CH ₂ -	"
5-SOH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ C ₆ H ₁₁)CH ₂ CH ₂ -	"
5-SO ₂ C ₆ H ₁₁	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(COCH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"
5-CH ₃	"	"	-CH ₂ CH(CH ₂ OCH ₃)-	"
"	"	"	-CH ₂ CH(U1)CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHOONHO ₂ H ₄ -	"
5-NHOOCCH ₃	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHOOCCH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ COOCH ₂ CH ₂ -	"

69

表 2



<u>R</u>	<u>R₁</u>	<u>R₃</u>	<u>R₄</u>	<u>Z</u>	<u>M</u>
H	H	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	K ⁺
"	7-CH ₃	"	"	"	"
"	7-OCH ₃	"	"	"	"
5-CH ₃	7-Cl	"	"	"	"
5-CH ₂ CH ₃	7-CH ₃ 8-OCH ₃	"	"	"	"
5-CH(CH ₃) ₂	5,8- \rightarrow -OCH ₃	"	"	"	"
5-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	5,8- \rightarrow -CH ₃	"	"	"	"
5-C ₆ H ₅	5-Cl, 8-OCH ₃	"	"	"	"
5-C ₆ H ₁₁	8-OCH ₃	"	"	"	"
5-C ₆ H ₄ -o-Cl	8-OC ₆ H ₅	H	H	"	"
5-C ₆ H ₄ -n-CH ₃	7-CH ₃	"	"	"	"
5-C ₆ H ₄ -p-OCH ₃	7-NHOOCCH ₃	CH ₃	CH ₃	"	Na ⁺
5-OC ₂ H ₅	7-NHOCH ₃	"	"	"	"

70

特開昭55-161856 (12)

"	7-NHOCH ₂ OCH ₃	"	"	"	"
"	7-NHOCH ₂ OC ₆ H ₅	H	CH(CH ₃) ₂	"	"
"	7-NHOCH ₂ C ₆ H ₅	"	"	"	"
"	7-NHOCH ₂ Cl	"	"	"	"
"	7-NHOOC ₆ H ₅	"	"	"	"
"	7-NHOOC ₆ H ₁₁	CH ₃	CH ₃	"	"
5-Cl	7-NHOCONHC ₆ H ₅	"	"	"	"
"	7-NHSO ₂ CH ₃	"	"	"	"
"	7-NHOCH ₂ CN	"	"	"	"
"	7-NHOCH ₂ OH	"	"	"	"
5-I	7-NHOOC ₂ H ₅	"	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
5-Br	7-NHOCH ₂ CH ₂ OOCCH ₃	"	"	"	"
5-SO ₂ CH ₃	8-OC ₄ H ₉ -n	H	CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	"
5-SO ₂ NH ₂	7-CH ₃	CH ₃	H	"	"
5-SO ₂ N(CH ₃) ₂	7-NHO- 	"	CH ₃	"	"
5-SO ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	7-OC ₂ H ₅	"	"	"	"
5-SO ₂ NH ₂ C ₆ H ₅ OCH ₃	7-OC ₄ H ₉ -n	"	"	"	"
5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ OOC ₂ H ₅	7-OH ₃	"	H	"	"

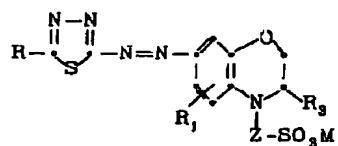
68

5-SC ₆ H ₅	"	"	"	"	"
5-SC ₆ H ₁₁	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
5-SO ₂ C ₆ H ₅	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ -	"
5-SO ₃ C ₆ H ₅	"	"	"	"	"
5-SCH ₂ CH ₂ OH	"	"	"	"	"
5-SCH ₂ CH=CH ₃	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ CH ₂ CH ₂ -	K ⁺
5-SCH ₂ COOC ₂ H ₅	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ -	"
5-SCH ₂ C ₆ H ₅	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SCH ₂ CH ₂ -	"
5-SCH ₂ C ₆ H ₁₁	"	"	"	-CH ₂ CH(C ₆ H ₅)-	"
5-SCH ₂ CH ₂ OCC ₆ H ₅	"	"	"	-CH ₂ CH(CH ₃)-	"
5-SCN	"	"	"	-CH ₂ CH(UH)CH ₂ -	"
5-SCH ₂ CH ₂ NHOOCCH ₃	"	"	"	-CH ₂ CH(C ₁)CH ₂ -	"
5-SCH ₂ CH ₂ N ₂ 	"	"	"	-CH ₂ CH(OCH ₂ CH ₃)CH ₂ -	"
5-SCH ₂ CH ₂ OC ₆ H ₅	"	"	"	-CH ₂ CH(CH ₃ OCH ₂ CH ₃)-	"
5-SCH ₂ CH ₃	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ NHSO ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ NHCH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHOOCCH ₂ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHOOCCH ₂ CH ₂ -	"

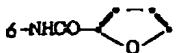
69

"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ COOCH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ CONHC ₂ H ₄ -	"
5-SCH ₃	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHOONHC ₂ H ₄ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ O ₆ H ₅)CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(COCH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ N(C ₆ H ₅)CH ₂ CH ₂ -	"
5-NHOOCCH ₃	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ N(CH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"

表 3



<u>R</u>	<u>R₁</u>	<u>R₃</u>	<u>Z</u>	<u>M</u>
H	6-CH ₃	H	-CH ₂ CH ₂ -	K ⁺
"	H	H	"	"
"	"	CH ₃	"	"
5-CH ₃	6-CH ₃	"	"	"
5-CH(CH ₃) ₂	"	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
5-CH ₂ OH(CH ₃) ₂	6-OCH ₃	"	"	"
5-C ₆ H ₅	"	"	-CH ₂ CH ₂ -	"
5-C ₆ H ₄ -p-Cl	6-CH ₃	"	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ -	"
5-C ₆ H ₄ -p-OCH ₃	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
5-C ₆ H ₄ -n-CH ₃	"	"	-CH ₂ CH ₂ SCH ₂ CH ₂ -	"
5-OC ₂ H ₅	"	"	-CH ₂ CH(CH ₃)	"
5-OCH(CH ₃) ₂	"	"	-CH ₂ CH(C ₆ H ₅)-	"
5-O ₂ H ₁₁	6-OC ₂ H ₅	"	-CH ₂ CH ₂ -	"
5-SON	6-NHOOCCH ₃	"	"	Na ⁺

5-SCH ₃	6-NHOCH ₃	"	"	"
5-SCH ₂ CH(CH ₃) ₂	6-NHOOC ₂ CH ₂ OCH ₃	"	"	"
5-SCH ₂ CH-CH ₂	6-NHOOC ₂ Cl	"	"	"
5-SO ₂ H ₁₁	6-NHOOC ₂ CN	"	"	"
5-SO ₂ H ₅	6-NHOOC ₂ CONH ₂	"	"	"
5-SCH ₂ C ₆ H ₅	6-NHOOC ₂ OC ₆ H ₅	"	"	"
5-SCH ₂ CH ₂ OC ₆ H ₅	6-NHOOC ₂ H ₅	"	"	"
5-SCH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅	6-NHOOC ₂ H ₅	"	"	"
5-SOCH ₂ CH ₂ OH	6-NHOOC ₆ H ₅	"	"	"
5-SCH ₂ CH ₂ Cl	6-NHOOC ₆ H ₁₁	"	"	"
5-SCH ₂ COOC ₂ H ₅	6-NHSO ₂ CH ₃	"	"	"
5-SCH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	6-NHOOC ₂ CH ₂ OCOCH ₃	"	"	"
5-SCH ₂ C ₆ H ₁₁	6-NHOOC- 	"	"	"
5-SO ₂ CH ₃	6-NHOOC ₂ CH ₂ CH ₂ OH	"	"	"
5-SO ₂ C ₄ H ₉ -p	6-CH ₃	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₃	"	"	-CH ₂ CH ₃ -	"
5-SO ₂ C ₆ H ₅	"	"	"	"
5-SO ₂ C ₆ H ₁₁	"	"	"	"
5-SO ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	"	"	"	"

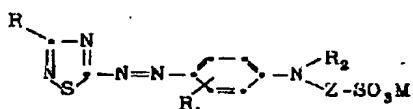
(42)

5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ OH	"	"	"	"
5-SCH ₂ CH ₂ N _{COCH₂} _{COCH₂}	"	"	"	"
5-SCH ₂ CH ₂ NHOOC ₃	"	"	"	"
5-SCH ₂ CH ₂ N _{CO-CH₂} _{CH₂CH₂}	"	H	-CH ₂ OH(CH ₃)-	"
5-SO ₂ NH ₂	"	CH ₃	-CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ -	K ⁺
5-SO ₂ NHO ₂ H ₆ OCH ₃	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₃ NHCH ₂ CH ₂ -	"
5-SO ₂ NH(CH ₃) ₂	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₃ N(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
5-SO ₂ NHC ₆ H ₅	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₃ N(C ₆ H ₅)CH ₂ CH ₂ -	"
5-SO ₂ NHC ₆ H ₁₁	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₃ N(C ₆ H ₁₁)CH ₂ CH ₂ -	"
5-SO ₂ NHC ₆ H ₅	"	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"
5-SO ₂ NHC ₆ H ₁₁	"	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"
5-SO ₂ NHC ₆ H ₅	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"
5-NHOOC ₃	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"
5-SC ₂ H ₅	"	"	-CH ₂ CH(Cl)CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH(CH ₂ OCH ₃)-	"
"	"	"	-CH ₂ CH(CH ₂ OC ₆ H ₅)-	"
"	"	"	-CH ₂ CH(OCOCH ₃)CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHOOC ₂ -	"

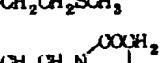
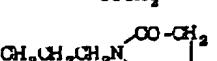
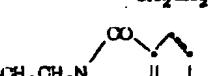
(43)

"	"	"	-CH ₂ CH ₂ CONHCO ₂ H ₄ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHCOOCH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ COOCH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHCOOCH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(COCH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(COC ₆ H ₅)CH ₂ CH ₂ -	"

表 4



<u>R</u>	<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>Z</u>	<u>M</u>
3-CH ₃	2-CH ₃	H	-CH ₂ CH ₂ -	K ⁺
"	2-Cl	"	"	"
"	2,5- β -Cl	"	"	"
"	2,5- β -CH ₃	"	"	"
"	2,5- β -COCH ₃	"	"	"
"	3-OCH ₃	-C ₂ H ₅	"	"
"	2-OCH ₃ , 5-NHOOCCH ₃	H	"	"
3-SCH ₃	2-CH ₃ , 3-Cl	"	"	"
3-C ₆ H ₅	2-OCH ₃ , 5-Cl	"	"	"
3-C ₆ H ₄ -p-Cl	3-NHCOCH ₃	-C ₂ H ₅	"	"
3-C ₆ H ₄ -o-CN	3-NHCOCH ₂ H ₅	-C ₂ H ₄ OCH ₃	"	"
"	3-NHCOCH ₂ OH	-CH ₂ C ₆ H ₅	"	"
"	3-NHOOCCH ₂ OCH ₃	-C ₆ H ₁₁	"	"
"	3-NHOOC ₆ H ₅	-CH ₂ C ₆ H ₁₁	"	"
"	3-NHOOCO ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ H ₅	"	"

"	3-NHCOCH ₂ C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OH	"	"
"	3-NHCOC ₆ H ₁₁	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	"	"
3-C ₆ H ₅	3-NHOCH ₂ CN	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	"	"
"	3-NHOCH ₂ OC ₆ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OOCH ₃	"	"
"	3-NHOCH ₂ C ₆ H ₅	-CH ₂ CH ₂ CONH ₂	"	"
"	3-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ NHCOCH ₃	"	"
"	"	-CH ₂ CH ₂ NHSO ₂ CH ₃	"	"
3-C ₆ H ₄ -p-CH ₃	"	-CH ₂ CH ₂ SU ₂ NH ₂	"	"
3-C ₆ H ₅	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ SO ₂ CH ₃	"	"
"	"	-CH ₂ CH ₂ SOCH ₃	"	"
"	"	-CH ₂ CH ₂ N ₁ 	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	Na ⁺
"	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ N ₁ 	"	"
"	3-OC ₆ H ₅	-CH ₂ CH ₂ N ₁ 	"	NH ₄ ⁺
"	3-CH ₃	-C ₆ H ₅	-CH ₂ CH ₂ -	Na ⁺
"	"	-CH ₂ 	-CH ₂ CH(CH ₂ OC ₆ H ₅)-	"

45

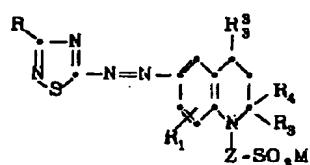
3-SO ₂ CH ₃	"	-CH ₂ CH ₂ COOCH ₃	-CH ₂ CH(C ₆ H ₅) -
3-SCH ₂ OH ₂ COOCH ₃	"	-CH ₂ CH ₂ CN	-CH ₂ CH(CH ₃) -
3-SUH ₂ C ₆ H ₅	"	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ -
3-SCH ₂ CH ₂ OOC ₃	2-SCH ₃	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ -
3-SC ₆ H ₁₁	3-CH ₃	-C ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ OC ₂ H ₅	-CH ₂ CH(OOCCH ₃)CH ₂ -
3-SC ₂ H ₅	"	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ Cl	-CH ₂ CH ₃ -
"	2-OCH ₃ .5-CH ₃	C ₂ H ₅	"
"	"	H	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₃ -
"	"	H	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ CH ₂ CH ₂ -
3-SCH ₂ COOCH ₃	3-CH ₃	C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ SCH ₂ CH ₂ -
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ -
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHSO ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ NHCH ₂ CH ₂ -
3-SCH ₃	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(OOCCH ₃)CH ₂ OH ₂ -
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ CONH ₂ CH ₂ H ₄ -
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHOOC ₂ H ₄ -
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ O ₆ H ₅)CH ₂ CH ₂ -
3-SCH ₂ CH(CH ₃) ₂	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ N(CH ₃)CH ₂ CH ₂ -
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ N(C ₆ H ₅)CH ₂ OH ₂ -

47

"	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ C ₆ H ₁₁)CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(COCH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH(CH ₂ OCH ₃)-	"
"	"	"	-CH ₂ CH(C ₁)CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHCONHC ₂ H ₄ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHCOOCH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ COOCH ₂ CH ₂ -	"

(48)

表 5



<u>R</u>	<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>R₃</u>	<u>R₄</u>	<u>Z</u>	<u>M</u>
3-CH ₃	H		CH ₃	CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	K ⁺
"	7-CH ₃		"	"	"	"
"	7-OCH ₃		"	"	"	"
"	7-Cl		"	"	"	"
"	5-CH ₃ , 8-OCH ₃		"	"	"	"
"	5,8->OCH ₃		"	"	"	"
"	5,8->CH ₃		"	"	"	"
"	5-Cl, 8-OCH ₃		"	"	"	"
"	8-OCH ₃		"	"	"	"
"	8-OC ₂ H ₅		H	H	"	"
3-SCH ₃	7-CH ₃		"	"	"	"
3-O ₂ H ₅	7-NHOCH ₃		CH ₃	CH ₃	"	Na ⁺
"	7-NHOCH		"	"	"	"
"	7-NHOOC ₂ HOCH ₃		"	"	"	"

(49)

"	7-NHOCH ₂ OC ₆ H ₅	H	CH(CH ₃) ₃	"	"
"	7-NHOCH ₂ C ₆ H ₅	"	"	"	"
"	7-NHOCH ₂ Cl	"	"	"	"
"	7-NHOOC ₆ H ₅	"	"	"	"
"	7-NHOOC ₆ H ₁₁	CH ₃	CH ₃	"	"
"	7-NHOCONHC ₂ H ₅	"	"	"	"
"	7-NHSO ₂ CH ₃	"	"	"	"
"	7-NHOCH ₂ CN	"	"	"	"
3-C ₆ H ₄ -o-CN	7-NHOCH ₂ OH	"	"	"	"
"	7-NHOCH ₂ H ₅	"	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
"	7-NHOCH ₂ CH ₂ OOCH ₃	"	"	"	"
"	8-OC ₆ H ₉ -o	H	CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	"
3-C ₆ H ₄ -p-CH ₃	7-CH ₃	CH ₃	H	"	"
3-C ₆ H ₄ -o-Cl	7-NHOCH ₂ OCH ₂	"	CH ₃	"	"
3-SO ₂ CH ₃	7-OC ₂ H ₅	"	"	"	"
3-SC ₆ H ₁₁	7-OC ₄ H ₉ -o	"	"	"	"
3-SCH ₂ CH ₂ OCH ₃	7-CH ₃	"	H	"	"
3-SUH ₂ CH ₂ COOCH ₃	"	"	"	"	"

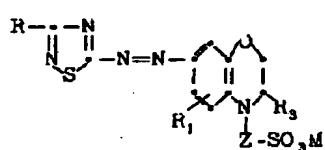
50

3-SCH ₂ C ₆ H ₅	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
3-CH ₂ CH ₃	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ -	"
3-SCH ₂ COOCH ₃	"	"	"	"	"
3-SOH ₂ CH ₂ OOOC ₂ H ₅	"	"	"	"	"
3-SCH ₂ CH ₂ COOCH(CH ₃) ₂	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ CH ₂ CH ₂ -	K ⁺
3-SO ₂ C ₄ H ₉ -o	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ -	"
3-SCH ₂ CH ₂ CONHC ₄ H ₉ -o	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SCH ₂ CH ₂ -	"
3-SCH ₃	"	"	"	-CH ₂ CH(C ₆ H ₅)-	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH(CH ₃)-	"
3-SC ₆ H ₅	"	"	"	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH(CH ₂ OCH ₂ CH ₃)-	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH(CH ₂ OC ₆ H ₅)-	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ NHSO ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ NHCO ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHOOC ₂ H ₅ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHOOCCH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ OOOCCH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ CONHC ₂ H ₄ -	"

51

"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHCONHCO ₂ H ₄ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ C ₆ H ₅)CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(COOCH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ N(C ₆ H ₅)CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ N(CH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"

表 6



<u>R</u>	<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>Z</u>	<u>M</u>
3-CH ₃	6-CH ₃	H	-CH ₂ CH ₂ -	K ⁺
"	H	H	"	"
"	"	CH ₃	"	"
"	6-CH ₃	"	"	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
"	6-OCH ₃	"	"	"
3-SCH ₃	"	"	-CH ₂ CH ₂ -	"
3-CH ₂ CH ₃	6-CH ₃	"	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ -	"
3-SCH ₂ CH ₂ OCH ₃	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
3-SCH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅	"	"	-CH ₂ CH ₂ SCH ₂ CH ₂ -	"
3-SCH ₂ CH ₂ COOCH ₃	"	"	-CH ₂ CH(CH ₃)	"
3-SCH ₂ COOCH ₂ CH ₃	"	"	-CH ₂ CH(C ₆ H ₅)-	"
3-SCH ₂ O ₂ H ₅	6-OCH ₃	"	-CH ₂ CH ₂ -	"
3-SC ₆ H ₁₁	6-NHOCH ₃	"	"	Na ⁺

3-SCH ₃	6-NHOCH	"	"	"
"	6-NHOCH ₂ CH ₂ OCH ₃	"	"	"
"	6-NHOCH ₂ O ₁	"	"	"
"	6-NHOCH ₂ CN	"	"	"
"	6-NHOCH ₂ CONH ₂	"	"	"
"	6-NHOCH ₂ OC ₆ H ₅	"	"	"
3-SO ₂ CH ₃	6-NHOOC ₂ H ₅	"	"	"
3-SO ₂ C ₄ H ₉ -n	6-NHOONHC ₂ H ₅	"	"	"
3-C ₆ H ₅	6-NHOOC ₆ H ₅	"	"	"
3-C ₆ H ₄ -o-CN	6-NHOOC ₆ H ₁₁	"	"	"
3-C ₆ H ₄ -o-O ₁	6-NHSO ₂ CH ₃	"	"	"
3-C ₆ H ₄ -p-CH ₃	6-NHOCH ₂ CH ₂ COOCH ₃	"	"	"
3-C ₆ H ₄ -m-OH ₃	6-NHOOC ₆ H ₄ -m-OH ₃	"	"	"
3-C ₆ H ₄ -o-OH ₃	6-NHOCH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	"	"	"
3-C ₆ H ₄ -o-ONH ₂	6-OH ₃	"	-CH ₂ CH ₂ OH ₂ -	"
3-C ₆ H ₄ -o-ON	"	"	-CH ₂ CH ₂ -	"
3-S-CH ₂ CH ₂ OC ₆ H ₅	"	"	"	"
3-SO ₂ C ₄ H ₉ -n	"	"	"	"
3-SO ₂ CH ₂ CH ₂ COOCH ₃	"	"	"	"

54

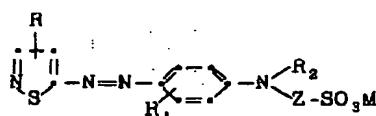
3-SO ₂ CH ₂ COOCH ₃	"	"	"	"
3-SO ₂ C ₆ H ₁₁	"	"	"	"
3-SO ₂ CH ₂ CH ₃	"	"	"	"
3-SO ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₃	"	H	-CH ₂ CH(CH ₃)-	"
3-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CONHC ₂ H ₄ OH	"	CH ₃	-CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ -	K ⁺
3-SO ₂ CH ₂ CH ₃	"	"	-CH ₂ CH ₂ SU ₂ NHCO ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ N(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ N(C ₆ H ₅)CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ N(C ₆ H ₁₁)CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ C ₆ H ₄ -p-CH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ C ₆ H ₁₁)CH ₂ CH ₂ -	"
3-C ₆ H ₅	"	"	-CH ₂ CH(Cl)CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH(CH)CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH(CH ₂ OCH ₃)-	"
"	"	"	-CH ₂ CH(CH ₂ OC ₆ H ₅)-	"
"	"	"	-CH ₂ CH(CH ₂ COOCH ₃)CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHOOC ₂ H ₅ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ CONHCO ₂ H ₄ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHOOCCH ₂ CH ₂ -	"

55

" " -CH₂CH₂COOCH₂CH₂ -
 " " -CH₂CH₂NHCOONHCH₂CH₂ -
 " " -CH₂CH₂N(COCH₃)CH₂CH₂ -
 " " -CH₂CH₂N(OOC₆H₅)CH₂CH₂ -

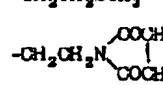
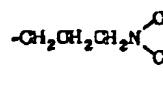
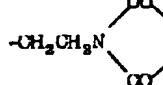
59

表 7

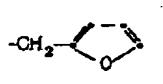
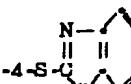


<u>R</u>	<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>Z</u>	<u>M</u>
3-OH ₃ ,4-Br	2-CH ₃	H	-CH ₂ CH ₂ -	K ⁺
"	2-Cl	"	"	"
"	2,5-Br-Cl	"	"	"
"	2,5-Br-CH ₃	"	"	"
"	2,5-Br-OCH ₃	"	"	"
"	3-OCH ₃	-C ₂ H ₅	"	"
"	2-OCH ₃ ,5-NHCOCH ₃	H	"	"
"	2-CH ₃ ,3-Cl	"	"	"
"	2-OCH ₃ ,5-Cl	"	"	"
"	3-NHOOC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	"	"
"	3-NHOOC ₂ H ₅	-O ₂ H ₄ OCH ₃	"	"
"	3-NHOOC ₂ OH	-CH ₂ C ₆ H ₅	"	"
"	3-NHOOC ₂ OCH ₃	-C ₆ H ₅	"	"
"	3-NHOOC ₆ H ₅	-CH ₂ O ₆ H ₁₁	"	"

60

"	3-NHCOOC ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OC ₆ H ₅	"	"
3-CH ₃ -4-Cl	3-NHOONHCO ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OH	"	"
"	3-NHCOC ₆ H ₁₁	-CH ₂ CH(OHCH ₃) ₂	"	"
"	3-NHCOCH ₂ CN	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	"	"
"	3-NHOOCCH ₂ OC ₆ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	"	"
3-CH ₃ -4-CN	3-NHOOC ₂ C ₆ H ₅	-CH ₂ CH ₂ CONH ₂	"	"
3-CH ₃ -4-OCOOCH ₂ H ₅	3-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ NHOOCCH ₃	"	"
"	"	-CH ₂ CH ₂ NHSO ₂ CH ₃	"	"
"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ NH ₂	"	"
"	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ SO ₂ CH ₃	"	"
3-CH ₃ -4-SCH ₂ CH=CH ₂	"	-CH ₂ CH ₂ SCH ₃	"	"
"	"		-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	Na ⁺
"	"		"	"
3-CH ₃ -4-SO ₂ CH ₂ H ₅	3-OC ₆ H ₅		"	NH ₄ ⁺
3-CH ₃ -4-SO ₆ H ₁₁	3-CH ₃	-C ₆ H ₅	-OH ₂ CH ₂ -	Na ⁺

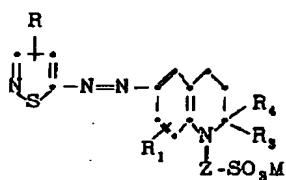
58

3-CH ₃ -4-OCOCH ₃	"		-CH ₂ CH(CH ₂ OC ₆ H ₅)-	"
3-Cl-4-CN	"	-CH ₂ CH ₂ COOCH ₃	-CH ₂ CH(C ₆ H ₅)-	"
3-CH ₃ -4-SCN	"	-CH ₂ CH ₂ ON	-CH ₂ CH(CH ₃)-	"
3-Br-4-COOCH ₃	"	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ -	"
3-CH ₃ -4-COOCH ₂ H ₅	2-SOH ₃	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
3-CH ₃ -4-CONH ₂	3-CH ₃	-O ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ OO ₂ H ₅	-CH ₂ CH(OOCCH ₃)CH ₂ -	"
3-CH ₃ -4-CONH ₂ H ₄ OH	"	-CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ OH	-CH ₂ CH ₂ -	"
3-CH ₃ -4-COOH ₄ -n	2-OCH ₃ .5-CH ₃	C ₂ H ₅	"	"
3-CH ₃ -4-OC ₆ H ₅	"	H	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ -	"
3-CH ₃ -4-OC ₆ H ₄ -p-CH ₃	"	H	"	"
3-CH ₃ -4-SC ₆ H ₅	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ CH ₂ CH ₂ -	K ⁺
3-CH ₃ -4-SCH ₂ CH ₂ OH	3-CH ₃	C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ SCH ₂ CH ₂ -	"
3-CH ₃ -4-SCH ₂ CH ₃	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"
	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHSO ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
3-CH ₃ -4-Br	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ NHCH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(OCH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ CONHC ₂ H ₄ -	"

59

"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHCOOCH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ C ₆ H ₅)CH ₂ CH ₂ -	"
3-CH ₃ -4-COOH ₂	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ N(CH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"
3-CH ₃ -4-COOCH ₃ H ₆ OCH ₃	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ N(C ₆ H ₅)CH ₂ CH ₂ -	"
3-CH ₃ -4-Cl	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ C ₆ H ₁₁)CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(OOCCH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH(CH ₂ OCH ₃)-	"
"	"	"	-CH ₂ CH(Cl)CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHOONHO ₂ H ₄ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHCOOCH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ COOCH ₂ CH ₂ -	"

表 8

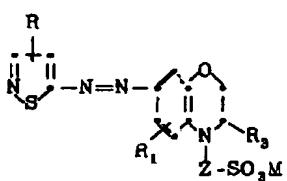


<u>R</u>	<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>R₃</u>	<u>R₄</u>	<u>Z</u>	<u>M</u>
3-CH ₃ -4-Br	H		CH ₃	CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	K ⁺
"	7-CH ₃		"	"	"	"
"	7-OCH ₃		"	"	"	"
"	7-Cl		"	"	"	"
"	5-CH ₃ , 8-OCH ₃		"	"	"	"
"	5,8-2-OCH ₃		"	"	"	"
"	5,8-2-CH ₃		"	"	"	"
"	5-Cl, 8-OCH ₃		"	"	"	"
"	8-OCH ₃		"	"	"	"
"	8-OC ₆ H ₅		H	H	"	"
"	7-CH ₃		"	"	"	"
3-CH ₃ -4-CN	7-NHOOCCH ₃		CH ₃	CH ₃	"	Na ⁺
"	7-NHOOC		"	"	"	"

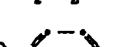
3-CH ₃ -4-COOCH ₂ H ₅	7-NHOOC ₂ OOCH ₃	"	"	"	"
"	7-NHOOC ₂ OC ₆ H ₅	H	CH(CH ₃) ₂	"	"
"	7-NHOOC ₂ C ₆ H ₅	"	"	"	"
"	7-NHOOC ₂ Cl	"	"	"	"
3-CH ₃	7-NHOOC ₆ H ₅	"	"	"	"
"	7-NHOOC ₆ H ₁₁	CH ₃	CH ₃	"	"
3-CH ₃ -4-Cl	7-NHOONHC ₂ H ₅	"	"	"	"
"	7-NHSO ₂ CH ₃	"	"	"	"
"	7-NHOOC ₂ CN	"	"	"	"
"	7-NHOOC ₂ OH	"	"	"	"
3-Cl-4-CN	7-NHOOC ₂ H ₅	"	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
5-Br-4-COOCH ₃	7-NHOOC ₂ CH ₂ OC(=O)CH ₃	"	"	"	"
5-CH ₃ -4-OOOC ₂ H ₅	8-OC ₄ H ₉ -n	H	CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	"
3-CH ₃ -4-CONH ₂	7-CH ₃	CH ₃	H	"	"
3-CH ₃ -4-CONHC ₂ H ₄ OH	7-NHOOC ₂ CH ₂ O	"	CH ₃	"	"
3-CH ₃ -4-CONHC ₄ H ₉ -n	7-OC ₂ H ₅	"	"	"	"
3-CH ₃ -4-CONHO ₂ H ₅ OCH ₃	7-OC ₄ H ₉ -n	"	"	"	"
3-CH ₃ -4-COOOC ₂ H ₄ OCH ₃	7-CH ₃	"	H	"	"
62					
3-CH ₃ -4-SCH ₂ CH ₂ OH	"	"	"	"	"
3-CH ₃ -4-SCH ₂ CH ₂ OCOOCH ₃	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
3-CH ₃ -4-SCH ₃	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ -	"
3-CH ₃ -4-SO ₂ CH ₃	"	"	"	"	"
3-CH ₃ -4-SO ₂ H ₅	"	"	"	"	"
3-CH ₃ -4-SC ₆ H ₄ -p-C(CH ₃) ₃	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ CH ₂ CH ₂ -	K ⁺
3-CH ₃ -4-SC ₆ H ₄ -n-Cl	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ -	"
3-CH ₃ -4-S-C(=O)C ₆ H ₄ -n-Cl	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SCH ₂ CH ₂ -	"
63					
3-CH ₃ -4-S-C(=O)C ₆ H ₄ -n-Cl	"	"	"	-CH ₂ CH(C ₆ H ₅)-	"
3-CH ₃ -4-S-C(=O)NHC ₆ H ₄ -n-Cl	"	"	"	-CH ₂ CH(CH ₃)-	"
3-CH ₃ -4-SC ₆ H ₁₁	"	"	"	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ -	"
3-CH ₃ -4-SCN	"	"	"	-CH ₂ CH(Gly)CH ₂ -	"
3-CH ₃ -4-OC ₆ H ₅	"	"	"	-CH ₂ CH(CH ₂ OCH ₂ CH ₃)-	"
3-CH ₃ -4-OC ₂ H ₅	"	"	"	-CH ₂ CH(CH ₂ OC ₆ H ₅)-	"

3-CH ₃ -4-SCH ₂ CH-CH ₂	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"
3-CH ₃ -4-Br	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ NHSO ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ NHCH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHOOCCH ₂ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHOOCCH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ COOCH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ CONHC ₂ H ₄ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHCOONHC ₂ H ₄ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ C ₆ H ₅)CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(OOCCH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ N(C ₆ H ₅)CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ N(CH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"

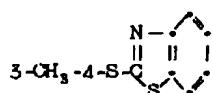
表 9



<u>R</u>	<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>Z</u>	<u>M</u>
3-CH ₃ -4-Cl	6-CH ₃	H	-CH ₂ CH ₂ -	K ⁺
"	H	H	"	"
"	"	CH ₃	"	"
"	6-CH ₃	"	"	"
3-Cl-4-CN	"	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
"	6-OCH ₃	"	"	"
3-CH ₃	"	"	-CH ₂ CH ₂ -	"
3-CH ₃ -4-COOC ₂ H ₅	6-CH ₃	"	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ -	"
3-CH ₃ -4-CONH ₃	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
3-CH ₃ -4-CONHC ₂ H ₄ OH	"	"	-CH ₂ CH ₂ SCH ₂ CH ₂ -	"
3-CH ₃ -4-CONHC ₂ H ₅ -n	"	"	-CH ₂ CH(CH ₃)	"
3-CH ₃ -4-CONHC ₂ H ₅ OCH ₃	"	"	-CH ₂ CH(C ₂ H ₅)-	"
3-CH ₃ -4-CO ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₃	6-OC ₂ H ₅	"	-CH ₂ CH ₂ -	"

3-CH ₃ -4-COOHCH ₃	6-NHOOC ₂ H ₅	"	"	Na ⁺
3-CH ₃ -4-Br	6-NHOOH	"	"	"
"	6-NHOOC ₂ CH ₂ OCH ₃	"	"	"
"	6-NHOOC ₂ Cl	"	"	"
"	6-NHOOC ₂ ON	"	"	"
"	6-NHOOC ₂ CONH ₂	"	"	"
"	6-NHOOC ₂ OC ₆ H ₅	"	"	"
3-CH ₃ -4-SO ₂ H ₅	6-NHOOC ₂ H ₅	"	"	"
3-CH ₃ -4-SCH ₂ CH ₂ OH	6-NHOONHC ₂ H ₅	"	"	"
3-CH ₃ -4-SCH ₂ CH ₂ -CH ₂	6-NHOOC ₆ H ₅	"	"	"
3-CH ₃ -4-SCH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	6-NHOOC ₆ H ₁₁	"	"	"
3-CH ₃ -4-S-C ₆ H ₅	6-NHSO ₂ CH ₃	"	"	"
3-CH ₃ -4-S-C ₆ H ₄ -p-C(CH ₃) ₂	6-NHOOC ₂ CH ₂ OCOCH ₃	"	"	"
3-CH ₃ -4-S-C ₆ H ₁₁	6-NHOOC- 	"	"	"
3-CH ₃ -4-SO ₂ CH ₂ CH ₂ OH	6-NHOOC ₂ CH ₂ CH ₂ OH	"	"	"
3-CH ₃ -4-SO ₂ CH ₂ CH ₃	6-CH ₃	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
3-CH ₃ -4-OC ₆ H ₅	"	"	-CH ₂ CH ₂ -	"
3-CH ₃ -4-OC ₆ H ₄ -p-OCH ₃	"	"	"	"

16

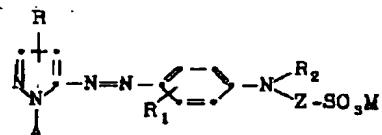


3-CH ₃ -4-S-C(=O)(=O)NHCOCH ₃	"	"	"	"	"
5-CH ₃ -4-S-C(=O)NH	"	"	"	"	"
3-CH ₃ -4-SCH ₂ CH(OH)CH ₂ OH	"	"	"	"	"
3-CH ₃ -4-SCH ₂ COOCH ₃	"	"	"	"	"
3-CH ₃ -4-OC ₂ H ₅	"	H	-CH ₂ CH(CH ₃)-	"	"
3-CH ₃ -4-Bz	"	CH ₃	-CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ -	K ⁺	
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ NHCH ₂ CH ₃ -	"	
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ N(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	"	
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ N(C ₆ H ₅)CH ₂ CH ₂ -	"	
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ N(C ₆ H ₁₁)CH ₂ CH ₂ -	"	
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"	
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ C ₆ H ₄ -p-CH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"	
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ C ₆ H ₁₁)CH ₂ CH ₂ -	"	
"	"	"	-CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ -	"	

"	"	"	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ -
"	"	"	-CH ₂ CH(CH ₂ OCH ₃)-
"	"	"	-CH ₂ CH(CH ₂ OC ₆ H ₅)-
"	"	"	-CH ₂ CH(OOCCH ₃)CH ₂ -
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHOCH ₂ -
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ CONH ₂ H ₄ -
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHOOCCH ₂ CH ₂ -
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ COOCH ₂ CH ₂ -
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHOONHCH ₂ CH ₂ -
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(OOCCH ₃)CH ₂ CH ₂ -
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(OOC ₆ H ₅)CH ₂ CH ₂ -

68

表 10



<u>A</u>	<u>R</u>	<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>Z</u>	<u>M</u>
H	4-CN	2-CH ₃	H	-CH ₂ CH ₂ -	K ⁺
"	"	2-C1	"	"	"
"	"	2,5- β -C1	"	"	"
"	"	2,5- β -CH ₃	"	"	"
"	"	2,5- β -OCH ₃	"	"	"
"	"	3-OCH ₃	-C ₂ H ₅	"	"
"	"	2-OCH ₃ , 5-NHCOCH ₃	H	"	"
"	"	2-CH ₃ , 3-C1	"	"	"
"	"	2-OCH ₃ , 5-C1	"	"	"
"	"	3-NHOOC ₁	-C ₂ H ₆	"	"
"	"	3-NHOOC ₂ H ₅	-C ₂ H ₄ OCH ₃	"	"
"	"	3-NHOOC ₂ OH	-CH ₂ C ₆ H ₅	"	"
"	"	3-NHOOC ₂ OCH ₃	-C ₆ H ₁₁	"	"
"	"	3-NHOOC ₆ H ₅	-CH ₂ C ₆ H ₁₁	"	"

"	"	3-NHOOC ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OC ₆ H ₅	"	"
"	"	3-NHOCONH ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OH	"	"
C ₆ H ₅	3-SC ₂ H ₅ -4-CN	3-NHOOC ₆ H ₁₁	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	"	"
"	3-SC ₂ H ₅ -4-COOCH ₃	3-NHOOC ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	"	"
"	3-SC ₂ H ₅ -4-COONH ₂	3-NHOOC ₂ OC ₆ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OOCCH ₃	"	"
"	3-SCH ₃ -4-CN	3-NHOOC ₂ C ₆ H ₅	-CH ₂ CH ₂ CONH ₂	"	"
"	"	3-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ NHOOC ₃	"	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHSO ₂ CH ₃	"	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ NH ₂	"	"
SO ₂ C ₆ H ₅	"	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ SO ₂ CH ₃	"	"
COCH ₃	4-CN	"	-CH ₂ CH ₂ SUH ₃	"	"
H	"	"		-CH ₂ CH ₂ CH ₃ -	Na ⁺
"	"	"		"	"
"	"	3-OC ₆ H ₅		"	NH ₄ ⁺
COOC ₂ H ₅	"	3-CH ₃	-C ₆ H ₅	-CH ₂ CH ₂ -	Na ⁺

60

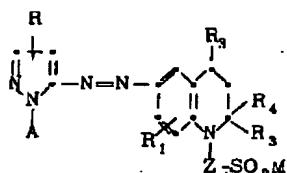
H	"	"		-CH ₂ CH(CH ₃ OC ₆ H ₅)-	"
CH ₃	4-CN	"	-CH ₂ CH ₂ COOCH ₃	-CH ₂ CH(C ₆ H ₅)-	"
"	4-COOCH ₃	"	-CH ₂ CH ₂ ON	-CH ₂ CH(CH ₃)-	"
"	4-COONH ₂	"	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ -	"
-CH ₂ CH ₃	4-CN	2-SCH ₃	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
C ₆ H ₅	"	3-CH ₃	-C ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ OC ₂ H ₅	-CH ₂ CH(OOCCH ₃)CH ₂ -	"
"	4-COOCH ₃	"	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ Cl	-CH ₂ CH ₂ -	"
C ₆ H ₄ -p-Cl	"	2-OCH ₃ , 5-CH ₃	C ₂ H ₅	"	"
C ₆ H ₄ -o-CH ₃	"	"	H	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ -	"
C ₆ H ₅	"	"	H	"	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ CH ₂ CH ₂ -	K ⁺
H	4-CONHC ₂ H ₄ OH	3-CH ₃	C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ SCH ₂ CH ₂ -	"
"	4-CONHC ₄ H ₉ -n	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"
"	4-COOOC ₂ H ₄ OCH ₃	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHSO ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
"	4-CONH ₂ C ₆ H ₅ OCH ₃	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ NHCH ₂ CH ₂ -	"
"	4-CN	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(COCH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ CONHC ₂ H ₄ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHOOC ₂ H ₄	"

61

"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ C ₆ H ₅)CH ₂ CH ₂ -	"
SO ₂ CH ₃	4-CN	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ N(CH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"
SO ₂ C ₆ H ₅	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ N(C ₆ H ₅)CH ₂ CH ₂ -	"
SO ₂ CH ₂ CH ₃	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ C ₆ H ₁₁)CH ₂ CH ₂ -	"
H	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(COCH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH(CH ₂ OCH ₃)-	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH(C ₁)CH ₂ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHOONHC ₂ H ₄ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHOOCCH ₃ CH ₂ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ COOCH ₂ CH ₂ -	"

72

表 11



<u>A</u>	<u>R</u>	<u>R₁</u>	<u>R₃</u>	<u>R₄</u>	<u>Z</u>	<u>M</u>
H	4-CN	H	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	K ⁺
"	"	7-CH ₃	"	"	"	"
"	"	7-OCH ₃	"	"	"	"
"	"	7-Cl	"	"	"	"
"	"	5-CH ₃ , 8-OCH ₃	"	"	"	"
"	"	5,8->OCH ₃	"	"	"	"
"	"	5,8->CH ₃	"	"	"	"
"	"	5-Cl, 8-OCH ₃	"	"	"	"
"	"	8-OCH ₃	"	"	"	"
"	"	8-OC ₂ H ₅	H	H	"	"
"	"	7-CH ₃	"	"	"	"
CH ₃	"	7-NHOCH ₃	CH ₃	CH ₃	"	Na ⁺
"	"	7-NHOCH	"	"	"	"

73

H	4-COOCH ₃	7-NHOCH ₂ COOH ₃	"	"	"	"
H	4-COOCH ₂ H ₅	7-NHOCH ₂ OC ₆ H ₅	H	CH(CH ₃) ₂	"	"
H	4-COOO ₂ H ₄ OCH ₃	7-NHOCH ₂ C ₆ H ₅	"	"	"	"
H	4-COOH ₃	7-NHOCH ₂ Cl	"	"	"	"
H	4-COOHC ₂ H ₅	7-NHOOC ₆ H ₅	"	"	"	"
"	"	7-NHOOC ₆ H ₁₁	CH ₃	CH ₃	"	"
"	"	7-NHOONHC ₂ H ₈	"	"	"	"
C ₆ H ₅	4-CN	7-NHSO ₂ CH ₃	"	"	"	"
"	"	7-NHOCH ₂ CN	"	"	"	"
C ₆ H ₄ -p-CI	"	7-NHOCH ₂ OH	"	"	"	"
C ₆ H ₄ -p-CH ₃	"	7-NHOOC ₂ H ₅	"	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
SO ₂ CH ₃	"	7-NHOCH ₂ CH ₂ OOCCH ₃	"	"	"	"
"	4-COOCH ₃	8-OC ₄ H ₉ -n	H	CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	"
SO ₂ C ₆ H ₅	"	7-CH ₃	CH ₃	H	"	"
"	4-CN	7-NHOOC(=O)(=O)O	"	CH ₃	"	"
"	4-COOHC ₂ H ₄ OH	7-OO ₂ H ₅	"	"	"	"
"	4-COOCH(CH ₃) ₂	7-OO ₄ H ₉ -n	"	"	"	"

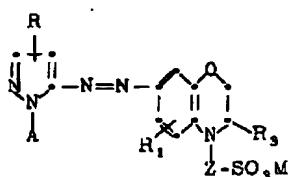
(4)

CH ₃	3-SC ₂ H ₅ -4-CN	7-CH ₃	"	H	"	"
C ₆ H ₅	"	"	"	"	"	"
"	3-SC ₂ H ₅ -4-COOCH ₃	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
"	3-SCH ₃ -4-COOCH ₂ H ₅	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ -	"
"	3-SO ₂ CH ₃ -4-COOCH ₃	"	"	"	"	"
"	3-SC ₆ H ₅ -4-COOCH ₃	"	"	"	"	"
COOCH ₃	4-CN	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ CH ₂ CH ₂ -	K ⁺
"	4-COOCH ₃	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ -	"
CH ₂ CH ₂ OH	"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SCH ₂ CH ₂ -	"
H	3-CH ₂ CN-4-CN	"	"	"	-CH ₂ CH(C ₆ H ₅)-	"
H	3-CH ₂ CONH ₂ -4-CN	"	"	"	-CH ₂ CH(CH ₃)-	"
H	4-CN	"	"	"	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ -	"
"	"	"	"	"	-CH ₂ CH(Cl)CH ₂ -	"
"	"	"	"	"	-CH ₂ CH(CH ₂ OCH ₂ CH ₃)-	"
"	"	"	"	"	-CH ₂ CH(OCH ₂ OC ₆ H ₅)-	"
"	"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ NHSO ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ NHOCH ₃ CH ₃ -	"
"	"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHOOCCH ₃ -	"
"	"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHOOCH ₂ CH ₂ -	"

(5)

"	"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ COOCH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ CONHC ₃ H ₄ -	"
"	"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHOONHC ₂ H ₄ -	"
"	"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ C ₆ H ₅)CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(OOCH ₃)(CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ N(C ₆ H ₅)CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ N(CH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"

12



<u>A</u>	<u>R</u>	<u>R₁</u>	<u>R₃</u>	<u>Z</u>	<u>M</u>
H	4-CN	6-CH ₃	H	-CH ₂ CH ₂ -	K ⁺
"	"	H	H	"	"
CH ₃	"	"	CH ₃	"	"
"	4-COOCH ₃	6-CH ₃	"	"	"
"	4-COOCH ₂ C ₂ H ₅	"	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
"	4-CONH ₂	6-OCH ₃	"	"	"
"	4-CONHC ₂ H ₅ OH	"	"	-CH ₂ CH ₂ -	"
"	4-CONHC ₃ H ₅ OCH ₃	6-CH ₃	"	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ -	"
"	4-CONHC ₂ H ₅ NHCOOH ₃	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
-CH ₂ CH ₃	4-CN	"	"	-CH ₂ CH ₂ SOCH ₂ CH ₂ -	"
C ₆ H ₅	"	"	"	-CH ₂ CH(CH ₃)-	"
"	4-COOCH ₂ CH ₃	"	"	-CH ₂ CH(CH ₃ C ₆ H ₅)-	"
"	4-CONH ₂	6-OC ₂ H ₅	"	-CH ₂ CH ₂ -	"

$C_6H_4 - o - Cl$	"	$6-NHOCH_3$	"	"	Na^+
H	"	$6-NHOH$	"	"	"
"	$4-COOCH_3$	$6-NHOCH_2CH_2OCH_3$	"	"	"
"	"	$6-NHOCH_2Cl$	"	"	"
"	$4-CO NH_2C_6H_5 - n$	$6-NHOCH_2CN$	"	"	"
"	"	$6-NHOCH_2CONH_3$	"	"	"
"	"	$6-NHOCH_2OC_6H_5$	"	"	"
SO_2CH_3	$4-CN$	$6-NHOOC_2H_5$	"	"	"
"	$4-COOCH_3$	$6-NHOONHC_6H_5$	"	"	"
H	$3-CH_2CN - 4-CN$	$6-NHOOC_6H_5$	"	"	"
C_6H_3	$3-SCH_3 - 4-CN$	$6-NHOOC_6H_{11}$	"	"	"
"	$3-SCH_2CH_3 - 4-CN$	$6-NHSO_2CH_3$	"	"	"
"	$3-SCH_2CH_3 - 4-COOCH_3$	$6-NHOCH_2CH_2OCOCH_3$	"	"	"
"	$3-SCH_3 - 4-CONHO_2C_6H_5 - n$	$6-NHOOC_6H_5$	"	"	"
$SO_2C_6H_5$	$4-CN$	$6-NHOCH_2CH_2CH_2OH$	"	"	"
"	$4-COOCH_3$	$6-CH_3$	"	$-CH_2CH_2CH_2$	"
$SO_2C_6H_4 - p - CH_3$	$4-CN$	"	"	$-CH_2CH_2 -$	"
$SO_2O_4H_9 - n$	"	"	"	"	"

(78)

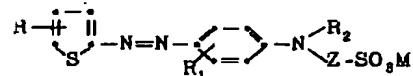
$COCH_3$	"	"	"	"	"
$COOC_2H_5$	"	"	"	"	"
CH_2CH_2OH	"	"	"	"	"
$C_6H_4 - o - CH_3$	"	"	"	"	"
"	$4-COOCH_3$	"	"	"	"
"	$4-COOCH(CH_3)_2$	"	H	$-CH_2CH(CH_3) -$	"
$SO_2C_6H_{11}$	"	"	CH_3	$-CH_2CH_2N(SO_2CH_3)CH_2CH_2 -$	K^+
H	$4-CN$	"	"	$-CH_2CH_2SO_2NHOCH_2CH_2 -$	"
"	"	"	"	$-CH_2CH_2SO_2N(CH_3)CH_2CH_2CH_2 -$	"
"	"	"	"	$-CH_2CH_2SO_2N(C_6H_5)CH_2CH_2 -$	"
"	"	"	"	$-CH_2CH_2SO_2N(C_6H_{11})CH_2CH_2 -$	"
"	"	"	"	$-CH_2CH_2CH_2CH_2N(SO_2CH_3)CH_2CH_2 -$	"
"	"	"	"	$-CH_2CH_2N(SO_2C_6H_4 - p - CH_3) - CH_2CH_2 -$	"
"	"	"	"	$-CH_2CH_2N(SO_2C_6H_{11})CH_2CH_2 -$	"
C_6H_5	"	"	"	$-CH_2CH(OCl)CH_2 -$	"
"	"	"	"	$-CH_2CH(OH)CH_2 -$	"
"	"	"	"	$-CH_2CH(CH_2OC_6H_5) -$	"
"	"	"	"	$-CH_2CH(CH_2OC_6H_5) -$	"
"	"	"	"	$-CH_2CH(OCOOCH_3)CH_2 -$	"
"	"	"	"	$-CH_2CH_2NHOCH_2 -$	"

(79)

"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ CONHCO ₂ H ₄ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHOOCCH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ COOCH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHCOONHCH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(COCH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(COC ₆ H ₅)CH ₂ CH ₂ -	"

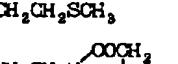
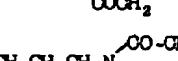
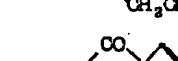
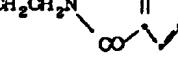
(2)

表 13



<u>R</u>	<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>Z</u>	<u>M</u>
3,5- β -CN-4-CH ₃	2-CH ₃	H	-CH ₂ CH ₂ -	K ⁺
"	2-Cl	"	"	"
"	2,5- β -Cl	"	"	"
"	2,5- β -CH ₃	"	"	"
3-CN-5-C ₆ H ₅	2,5- β -OCH ₃	"	"	"
3-COOCH ₃ -5-C ₆ H ₅	3-OCH ₃	-C ₆ H ₅	"	"
3-COONH ₂ -5-C ₆ H ₅	2-OCH ₃ , 5-NHOCH ₃	H	"	"
3-COONHO ₂ H ₅ -5-C ₆ H ₅	2-CH ₃ , 3-Cl	"	"	"
3-COOOH ₃	2-OCH ₃ , 5-Cl	"	"	"
3-CN	3-NHOCH ₃	-C ₆ H ₅	"	"
3-CN-4-CH ₃ -5-COOCH ₂ H ₅	3-NHOOC ₆ H ₅	-C ₆ H ₄ OCH ₃	"	"
"	3-NHOCH ₂ OH	-CH ₂ C ₆ H ₅	"	"
"	3-NHOCH ₂ OCH ₃	-C ₆ H ₁₁	"	"
"	3-NHOOC ₆ H ₅	-CH ₂ C ₆ H ₁₁	"	"
3-CN-4-CH ₃ -5-COOH ₃	3-NHOOC ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OC ₆ H ₅	"	"

(2)

3-COOCH ₃ -4-CH ₃ -5-CN	3-NHOONHC ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OH	"	"
3-COOCH ₃ -4-CH ₃ -5-COC ₆ H ₅	3-NHOOC ₆ H ₅	-CH ₂ CN(CH ₃) ₂	"	"
3-COOCH ₃ -5-COC ₆ H ₅	3-NHOOC ₂ CN	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	"	"
3-COOCH ₃ -5-COOH(CH ₃) ₂	3-NHOOC ₂ OC ₆ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OOOCCH ₃	"	"
"	3-NHOOC ₂ C ₆ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OONH ₂	"	"
"	3-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ NHCOCH ₃	"	"
"	"	-CH ₂ CH ₂ NHSO ₂ CH ₃	"	"
"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ NH ₂	"	"
"	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ SO ₂ CH ₃	"	"
3-SO ₂ C ₆ H ₅ -5-COCH ₃	"	-CH ₂ CH ₂ SCH ₃	"	"
3-SO ₂ CH ₃ -5-CN	"		-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	Na ⁺
3-SO ₂ C ₆ H ₅ -5-Br	"		"	"
3,5- \rightarrow -SO ₂ CH ₃	3-OC ₆ H ₅		"	NH ₄ ⁺
3,5- \rightarrow -SO ₂ NH ₂	3-CH ₃	-C ₆ H ₅	-CH ₂ CH ₃ -	Na ⁺
3,5- \rightarrow -SO ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	"		-CH ₂ CH(CH ₂ OC ₆ H ₅)-	"

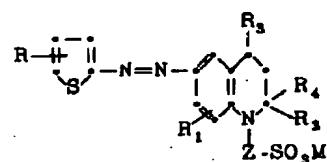
413

3-CN-5-COOCH ₃	"		-CH ₂ CH ₂ COOCH ₃	-CH ₂ CH(C ₆ H ₅)-
3-CN-5-COO(CH ₃) ₂	"		-CH ₂ CH ₂ CN	-CH ₂ CH(CH ₃)-
3-CN-5-COOO ₂ H ₅	"		-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ -
3-COOH ₂ -5-COOCH ₂ H ₅	2-SCH ₃	H		-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -
3-COOH ₂ -5-COO(CH ₃) ₂	3-CH ₃	-C ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ OC ₂ H ₅	-CH ₂ CH(OOCCH ₃)CH ₂ -	"
3-COONHCO ₂ H ₄ OH-5-COO(CH ₃) ₂	"	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ Cl	-CH ₂ CH ₂ -	"
"	2-OCH ₃ .5-CH ₃	-C ₂ H ₅	"	"
"	"	H	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ -	"
"	"	H	"	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ CH ₂ CH ₂ -	K ⁺
3-COONHC ₃ H ₆ OCH ₃ -5-COO(CH ₃) ₂	3-CH ₃	C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ SCH ₂ CH ₂ -	"
3-COONHC ₄ H ₉ -n-5-COO(CH ₃) ₂	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"
3-COONHCO ₂ H ₄ OH-5-COO(CH ₃) ₂	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHSO ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
3-COOCH ₃ -5-SO ₂ CH ₃	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ NHCH ₂ CH ₂ -	"
3-COONHC ₂ H ₅ -5-SO ₂ CH ₃	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(COCH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"
3-COOH ₂ -5-SO ₂ CH ₃	"	"	-CH ₂ CH ₂ CONHC ₂ H ₄ -	"
3-COONH ₂ -5-SO ₂ C ₆ H ₅ -n	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHOOCCH ₂ -	"
3-COOCH ₃ -4-CH ₃ -5-SQN	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ C ₆ H ₅)CH ₂ CH ₂ -	"
3-CHO-4-CH ₃	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ N(CH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"
3-COONH ₂ -5-C ₆ H ₄ -p-CH ₃	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ N(C ₆ H ₄ -p-CH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"

特開昭55-161856(35)

3-CN-5-COOCH ₂ H ₅	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ C ₆ H ₁₁)CH ₂ CH ₂ -	"
3-COOCH ₃ -5-COOCH(CH ₃) ₂	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(OOCH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH(CH ₂ OOCH ₃)-	"
"	"	"	-CH ₂ CH(C ₁)CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHOONHC ₂ H ₄ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHOOCCH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ COOCH ₂ CH ₂ -	"

表 14



<u>R</u>	<u>R₁</u>	<u>R₃</u>	<u>R₄</u>	<u>Z</u>	<u>M</u>
3-COHNHC ₂ H ₅ -5-COOCH(CH ₃) ₂	H	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	K ⁺
"	7-CH ₃	"	"	"	"
3-COHNHC ₂ H ₅ -5-COOCH(CH ₃) ₂	7-OCH ₃	"	"	"	"
"	7-Cl	"	"	"	"
"	5-CH ₃ , 8-OCH ₃	"	"	"	"
"	5,8- β -OCH ₃	"	"	"	"
"	5,8- β -CH ₃	"	"	"	"
"	5-Cl, 8-OCH ₃	"	"	"	"
"	8-OCH ₃	"	"	"	"
"	8-OOC ₂ H ₅	H	H	"	"
"	7-CH ₃	"	"	"	"
3-COOCH ₃ -5-COOCH(CH ₃) ₂	7-NHOCH ₃	CH ₃	CH ₃	"	Na ⁺
"	7-NHOCH ₃	"	"	"	"

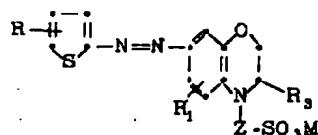
"	7-NHOCH ₂ COH ₃	"	"	"	"
"	7-NHOCH ₂ OC ₆ H ₅	H	CH(CH ₃) ₂	"	"
"	7-NHOCH ₂ C ₆ H ₅	"	"	"	"
3,5- β -CN-4-CH ₃	7-NHOCH ₂ Cl	"	"	"	"
"	7-NHOOC ₆ H ₅	"	"	"	"
"	7-NHOOC ₆ H ₁₁	CH ₃	CH ₃	"	"
"	7-NHOCONHC ₆ H ₅	"	"	"	"
"	7-NHSO ₂ CH ₃	"	"	"	"
3-COOH ₂ -5-C ₆ H ₅	7-NHOCH ₂ CN	"	"	"	"
"	7-NHOCH ₂ OH	"	"	"	"
3-COOCH ₃ -5-C ₆ H ₅	7-NHOOC ₂ H ₅	"	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
3-COOCH ₃ -5-COOH ₃	7-NHOCH ₂ CH ₂ OOCCH ₃	"	"	"	"
3-CN-5-COOOC ₂ H ₅	8-OC ₄ H ₉ -n	H	CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	"
3-CN-4-CH ₃ -5-OOC ₂ H ₅	7-OH ₃	CH ₃	H	"	"
3-CN-4-CH ₃ -5-COOCH ₃	7-NHOOC ₂ H ₅	"	CH ₃	"	"
3-COOCH ₃ -4-CH ₃ -5-CN	7-OC ₂ H ₅	"	"	"	"
3-CN-4-CH ₃ -5-CO ₂ CH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅	7-OC ₄ H ₉ -n	"	"	"	"
5-SO ₂ C ₆ H ₅ -5-COOH ₃	7-CH ₃	"	H	"	"
(66)					
3-SO ₂ C ₆ H ₄ -p-C ₁ -5-COOH ₃	"	"	"	"	"
3-SO ₂ CH ₃ -5-CN	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
3-COOCH ₃ -5-Br	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ -	"
3-COOCH ₃ -5-SON	"	"	"	"	"
3-COONHC ₂ H ₄ OH-5-COOH(CH ₃) ₂	"	"	"	"	"
3-COONHC ₆ H ₅ OCH ₃ -5-COOH(CH ₃) ₂	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
3-CN-5-SO ₂ CH ₃	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ -	"
3,5- β -SO ₂ NH ₂	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SOH ₂ CH ₂ -	"
3,5- β -SO ₂ NHC ₂ H ₅	"	"	"	-CH ₂ CH(C ₆ H ₅)-	"
3-COOCH ₃ -5-COC ₆ H ₅	"	"	"	-CH ₂ CH(CH ₃)-	"
3-COONHC ₄ H ₉ -n-5-COC ₆ H ₅	"	"	"	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ -	"
3-COOCH ₃ -5-SO ₂ CH ₃	"	"	"	-CH ₂ CH(C ₁)CH ₂ -	"
3-COONHC ₂ H ₄ OH-5-SO ₂ CH ₃	"	"	"	-CH ₂ CH(CH ₂ OCH ₂ CH ₂)-	"
3-OH	"	"	"	-CH ₂ CH(CH ₂ OCH ₂ C ₆ H ₅)-	"
3-SO ₂ C ₆ H ₃	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"
3-COONHC ₆ H ₅ -5-COOH(CH ₃) ₂	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ NHSO ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ NHCH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHOCH ₂ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHOOCCH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ COOCH ₂ CH ₂ -	"

特開昭55-161856 (37)

"	"	"	-CH ₂ CH ₂ CONHC ₂ H ₄ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHCOCONHC ₂ H ₄ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ C ₆ H ₅)CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(COCH ₃)CH ₂ OH ₂ -	"
3-COOCH ₃ -4-CH ₃ -5-COONH ₂	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ N(C ₆ H ₅)CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ N(CH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"

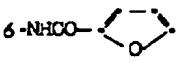
88

表 15



<u>R</u>	<u>R₁</u>	<u>R₃</u>	<u>Z</u>	<u>M</u>
3-COOCH ₃ -5-COOCH(CH ₃) ₂	6-CH ₃	H	-CH ₂ CH ₂ -	K ⁺
3-COONH ₂ -5-COOCH(CH ₃) ₂	H	H	"	"
3-CN-5-COOCH(CH ₃) ₂	"	CH ₃	"	"
"	6-CH ₃	"	"	"
3-COONH ₂ -5-C ₆ H ₅	"	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
"	6-COOH ₃	"	"	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ -	"
3-CN-5-C ₆ H ₅	6-CH ₃	"	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ -	"
3-COONHC ₂ H ₄ OH-5-C ₆ H ₅	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
3-COONHC ₂ H ₅ -5-COC ₆ H ₅	"	"	-CH ₂ CH ₂ SOH ₂ CH ₂ -	"
3-COONHCH ₃ -5-COC ₆ H ₅	"	"	-CH ₂ CH(CH ₃)	"
3-CN-4-CH ₃ -5-COOCH ₂ H ₅	"	"	-CH ₂ CH(C ₆ H ₅)-	"
3-CN-4-CH ₃ -5-COOCH ₂ H ₄ OCH ₃	6-OC ₂ H ₅	"	-CH ₂ CH ₂ -	"
3-CHO-4,5-CH ₃	6-NHOCH ₃	"	"	Na ⁺

89

3-CN-4-CH ₃ -5-SCH ₃	6-NHOCH	"	"	"
3-COOCH ₃ -4-CH ₃ -5-CO NH ₂	6-NHOOC ₂ CH ₂ OCH ₃	"	"	"
3-CO NH ₂ -4-CH ₃ -5-CN	6-NHOCH ₂ C1	"	"	"
3,5->CN-4-CH ₃	6-NHOCH ₂ CN	"	"	"
"	6-NHOCH ₂ CONH ₂	"	"	"
"	6-NHOCH ₂ OC ₆ H ₅	"	"	"
"	6-NHOOC ₂ H ₅	"	"	"
3-CO NH ₂ -4-CH ₃ -5-COOCH ₃	6-NHOONHO ₂ H ₅	"	"	"
3-SO ₂ CH ₃ -5-OOCCH ₃	6-NHOOC ₆ H ₅	"	"	"
3-SO ₂ C ₆ H ₅ -5-COCH ₃	6-NHOOC ₆ H ₁₁	"	"	"
3-SO ₂ C ₆ H ₄ -p-C1-5-COOCH ₃	6-NHSO ₂ CH ₃	"	"	"
3-SO ₂ CH ₃ -5-Br	6-NHOCH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	"	"	"
3,5->SO ₂ CH ₃	6-NHO- 	"	"	"
3,5->SO ₂ NH ₂	6-NHOCH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	"	"	"
3,5->SO ₂ NHC ₂ H ₅	6-CH ₃	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
3-CO NH ₂ H ₄ OH-5-OOC(CH ₃) ₂	"	"	-CH ₂ CH ₂ -	"
3-CO NH ₂ C ₆ H ₅ OCH ₃ -5-OOC(CH ₃) ₂	"	"	"	"
3-CO NH ₂ C ₂ H ₄ NHOCH ₃	"	"	"	"
3-CO NH ₂ H ₉ -n-5-O ₆ H ₅	"	"	"	"

60

3-CN-5-COOOC ₂ H ₅	"	"	"	"
3-CN-4-CH ₃ -5-OOC(CH ₃) ₂	"	"	"	"
3-CN-4-CH ₃ -5-CO NH ₂ C ₂ H ₅	"	"	"	"
3-CN-4-CH ₃ -5-CO NH ₂ H ₅	"	H	-CH ₂ CH(CH ₃)-	"
3-CO NH ₂ -5-SO ₂ CH ₃	"	CH ₃	-CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ -	K ⁺
3-CO NH ₂ -5-OOC(CH ₃) ₂	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ NHCOCH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ N(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ N(C ₆ H ₅)CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ N(C ₆ H ₁₁)CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ C ₆ H ₄ -p-CH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"
3-CO NH ₂ C ₂ H ₅ -5-OOC(CH ₃) ₂	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ C ₆ H ₁₁)CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH(C ₁)CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH(CH ₂ OCH ₃)-	"
"	"	"	-CH ₂ CH(CH ₂ OC ₆ H ₅)-	"
"	"	"	-CH ₂ CH(OOCCH ₃)CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHOOCCH ₃ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ CONH ₂ C ₂ H ₅ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHCOOCH ₂ CH ₂ -	"

61

"	-CH ₂ CH ₂ COOCH ₂ CH ₂ -	"
"	-CH ₂ CH ₂ NHCONHCH ₂ CH ₂ -	"
"	-CH ₂ (CH ₂ N(COCH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"
"	-CH ₂ CH ₂ N(COC ₆ H ₅)CH ₂ CH ₂ -	"

実施例 11 - 20 : 5 - アミノ - 3 - エチルチオ - 1,2,4 - チアゾリールのジアゾ化

5 - アミノ - 3 - エチルチオ - 1,2,4 - チアゾリール (8.05 g; 0.05 モル) を実施例 1 - 10 に記載された方法と全く同様にジアゾ化し、その 0.005 モル量を前述の方法により実施例 1 - 10 のカプラー 0.005 モルとカップリングした。

実施例 21 - 30 : 5 - アミノ - 3 - エチル - 4 - シアノイソチアゾリールのジアゾ化

25 ml の濃硫酸に 3.6 g の硝酸ナトリウムを添加し、温度を上昇させた。溶液を冷却し、50 ml の 1 : 5 錠を 10 ℃ 以下で添加した。搅拌を続け、5 - アミノ - 3 - メチル - 4 - シアノイソチアゾリール (6.95 g; 0.05 モル) を 5 ℃ 以下で添加し、次いで更に 50 ml の 1 : 5 錠を添加した。0 ないし 5 ℃ で 2 時間搅拌した後、0.005 モル量のジアゾニウム塩を前述のように実施例 1 - 10 の各カプラー 0.005 モルとカップリングさせ、ポリアミド用赤色染料を得た。

実施例 41 - 50 : 5 - アミノ - 4 - カルボメトキシピラゾールのジアゾ化

3.6 g の硝酸ナトリウムを 25 ml の濃硫酸に添加してニトロシル硫酸を製造した。この溶液を冷却し、100 ml の 1 : 5 錠を 20 ℃ 以下の温度で添加した。更に冷却後、5 - アミノ - 4 - カルボメトキシピラゾール (7.05 g; 0.05 モル) を 0 - 5 ℃ の温度で添加し、搅拌を 2 時間継続した。0.005 モル量のジアゾニウム溶液を、前述のように実施例 1 - 10 の各カプラー 0.005 モルとカップリングさせ、ポリアミド用赤色染料を得た。

実施例 51 - 60 : 2 - アミノ - 3 - カルボメトキシ - 5 - イソブチリルチオフエンのジアゾ化

2 - アミノ - 3 - カルボメトキシ - 5 - イソブチリルチオフエン (113.5 g; 0.05 モル) を 150 ml の 60 % 酢酸水溶液に恒温で添加した。濃硫酸 (10 ml) を添加し、混合物を 0 ℃ に冷却した。硝酸ナトリウム (3.6 g) の濃硫酸 (25 ml) 溶液を 10 ℃ 以下で添加し、搅拌を 0 - 5 ℃

で1時間継続した。0.005モル相当量のジアゾニウム塩を前述の方法により実験例1-10の各カップラー0.005モルとカップリングさせ、ボリアミド用の銀ないし赤味青色の染料を得た。

特許出願人 イーストマン・コダツク・カンパニー

代理人 弁理士 湯浅 基三
(外2名)